

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 171**

51 Int. Cl.:

C07C 277/08 (2006.01)

C07C 279/04 (2006.01)

C07D 233/48 (2006.01)

C07D 233/28 (2006.01)

C07C 211/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2005 E 05700969 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1711458**

54 Título: **Proceso para preparar sales de guanidinio**

30 Prioridad:

03.02.2004 DE 102004005404

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**IGNATYEV, NIKOLAI;
WELZ-BIERMANN, URS;
BISSKY, GERMAN y
WILLNER, HELGE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 171 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

Proceso para preparar sales de guanidinio

La invención hace referencia a un proceso de dos etapas para producir sales de guanidinio con un anión seleccionado del grupo sulfonato, alquil- o aril-sulfato, hidrogenosulfato, imida, metanida, carboxilato, fosfato, fosfinato, fosfonato, borato, tiocianato, perclorato, fluorosilicato o nitrato y compuestos intermedios en este proceso.

Debido a sus propiedades, las sales de guanidinio son compuestos ideales para utilizar como líquidos iónicos, electrolitos no acuosos, catalizadores de transferencia de fase o sustancias tensioactivas. El campo de líquidos iónicos se investiga intensamente, puesto que las posibilidades de aplicación son variadas. Artículos de reseña sobre líquidos iónicos son, por ejemplo, R. Sheldon "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon "Ionic liquids. Green solvent for the future", Pure Appl. Chem., 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim "Líquidos iónicos: nuevas soluciones para la catálisis con metales de transición", Angew. Chem., 112 (2000), 3926-3945; T. Welton "Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 92 (1999), 2071-2083 o R. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", J. Fluorine Chem., 105 (2000), 221-227).

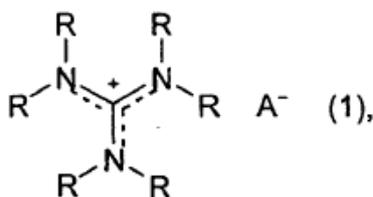
Según los procesos clásicos, pueden prepararse sales de guanidinio mediante protonización de guanidinas con ácidos fuertes o mediante alquilación de guanidinas con reactivos de alquilación como, por ejemplo, triflato de alquilo. La unidad de guanidina puede obtenerse en tal caso mediante diversos métodos, por ejemplo mediante reacción de aminas con tioureas, cloruros de cloroformamidinio o ácidos aminoiminometansulfónicos, en donde la síntesis de guanidinas sustituidas en un complejo con frecuencia es complicada y/o costosa (D. A. Powell, J. Org. Chem., 68 (2000), 2300-2309; D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1982), 2085-2090).

También pueden obtenerse cloruros de guanidinio directamente mediante reacción de cloruro de fosgeniminio con una amina secundaria (T. Schlama et al, J. Org. Chem., 62 (1997), 4200-4202). La reacción para obtener sales de guanidinio con aniones como, por ejemplo, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato o bistrifluorometansulfonimidato corresponde a un intercambio de sal, tal como se conoce de N. M. M Mateus et al, Green Chemistry, 5 (2003), 347-352. La desventaja en este intercambio de sal es que los productos finales están contaminados con iones cloruro, ya que la separación de los cloruros de amonio generados en paralelo con frecuencia es muy difícil.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un proceso sencillo y económico para la preparación de sales de guanidinio, sin utilizar una guanidina como producto de partida, el cual suministra sales con alta pureza.

Este objeto se logra mediante el proceso de la invención.

De manera sorprendente se ha encontrado que pueden obtenerse sales de guanidinio de la fórmula (1)



donde los sustituyentes R tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado, con 1-20 átomos de C,

cicloalquilo saturado, parcial o completamente insaturado, con 3-7 átomos de C, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo de 1-6 átomos de C,

en donde uno o varios sustituyentes R pueden estar parcial o completamente sustituidos por halógeno o parcialmente sustituidos por CN o NO₂, y halógeno significa F, Cl, Br o I, en donde uno a cuatro sustituyentes R pueden estar enlazados entre sí en pares por un enlace sencillo o doble

y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes de uno o varios sustituyentes R pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -

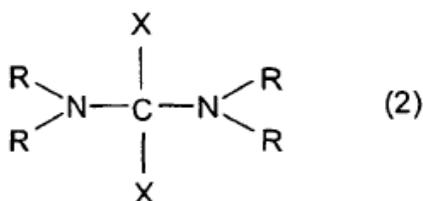
S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, y -P(R')₂=N-, donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido

y

- 5 A⁻ es un sulfonato, alquilo- o arilo-sulfato, hidrogenosulfato, imida, metanida, carboxilato, fosfato, fosfinato, fosfonato, borato, tiocianato, perclorato, fluorosilicato o nitrato,

con la condición de que no todos los seis sustituyentes R sean simultáneamente hidrógeno,

mediante reacción de un compuesto de dihalógeno de la fórmula (2)



- 10 donde los sustituyentes R tienen un significado de los indicados en el caso de la fórmula (1) y X significa F, Cl o Br,

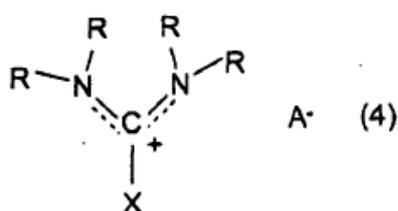
con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R sean simultáneamente hidrógeno,

con un compuesto de la fórmula (3)



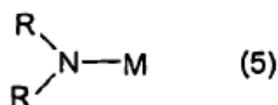
- 15 donde A⁻ tiene un significado de los indicados en el caso de la fórmula (1) y Kt⁺ puede ser un protón, Rⁿ₃Si, un catión de metal alcalino o alcalinotérreo, catión de amonio, catión de fosfonio o un catión de los grupos 11 o 12, en donde Rⁿ puede ser respectivamente, de manera independiente entre sí, fenilo o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-6 átomos de C, el cual puede estar sustituido por fenilo,

y mediante una reacción posterior del compuesto obtenido de la fórmula (4)



- 20 en donde los sustituyentes R, X y A⁻ tienen un significado de los indicados en el caso de las fórmulas (1) o (2),

con un compuesto de la fórmula (5)



donde los sustituyentes R tienen un significado de los indicados en el caso de la fórmula (1) y

M significa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo.

Louis A. Carpino et al, J. Org. Chem. 2001, 66, 5245-5247 describe la síntesis de 1-(1-pirrolidinil-1H-benzotriazol-1-ilmetil)pirroldinio hexafluorofosfato mediante reacción de benzotriazol con N,O-bis(trimetilsilil)acetamida y a continuación con cloro-N,N,N',N'-bis(tetrametilen)formamidiniohexafluorofosfato en diclorometano.

El documento PL 170332 describe el compuesto 2-cloro-1,3-dimetilimidazolidinoperclorato.

5 El documento JP 2002260966 describe genéricamente compuestos con cationes de imidazolio, 3,4,5,6-tetrahidropirimidinio y de imidazolidinio en los cuales el sustituyente R² puede significar átomos de nitrógeno de los heterociclos F y aniones seleccionados del grupo BF₄⁻, PF₆⁻, Cl⁻, CF₃SO₃⁻, AsF₆⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻ o I⁻, así como los compuestos 2-flúor-1,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato, 2-flúor-3,4,5,6-tetrahidro-1,3-dimetilpirimidinio tetrafluoroborato y 2-flúor-1,3-dimetilimidazolidinio tetrafluoroborato.

10 La patente EP 0982 299 A1 describe tetraalquilfluoroformamidinio trifluoracetato.

En Saczweski, Franciszek et al, Liebigs Annalen der Chemie (Anales de la química), 1987, 8, 721-4 se describe el compuesto 2-cloro-4,5-dihidroimidazolio hidrogenosulfato.

15 Como sustituyentes R del catión guanidinio se consideran, además de hidrógeno: grupos alquilo de C₁ a C₂₀, principalmente grupos alquilo con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de C, y grupos cicloalquilo de C₃ a C₇, saturados o insaturados, es decir incluso aromáticos, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo de C₁ a C₆, principalmente fenilo. Los seis sustituyentes R del catión guanidinio pueden en tal caso ser iguales o diferentes, en donde no todos los seis sustituyentes pueden ser iguales a hidrógeno.

20 El grupo alquilo de C₁-C₆ es, por ejemplo, metilo, etilo, lisopropilo, propilo, butilo, sec.-butilo o ter.-butilo, además también pentilo, 1-, 2- o 3-metilbutilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo o hexilo. Opcionalmente difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo o nonafluorobutilo.

25 Grupos cicloalquilo saturados o parcial o totalmente insaturados, no sustituidos, con 3-7 átomos de C son, por lo tanto, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopentenilo, ciclopenta-1,3-dienilo, ciclohexenilo, ciclohexa-1,3-dienilo, ciclohexa-1,4-dienilo, fenilo, cicloheptenilo, ciclohepta-1,3-dienilo, ciclohepta-1,4-dienilo o ciclohepta-1,5-dienilo, los cuales pueden estar sustituidos con grupos alquilo de C₁ a C₆, donde a su vez el grupo cicloalquilo o el grupo cicloalquilo sustituido con grupos alquilo de C₁ a C₆ también puede estar sustituido con átomos de halógeno como F, Cl, Br o I, principalmente F o Cl, CN o NO₂.

30 Además, los sustituyentes R pueden contener uno o dos heteroátomos o agrupaciones de átomos, no adyacentes unos a otros, seleccionado del grupo O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, SO₂O, N, N=N, NH, NR', PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O y PR'₂=N, donde R' puede ser un alquilo de C₁ a C₆ perfluorado, parcialmente perfluorado o no perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇ saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido.

35 El grupo fenilo puede estar sustituido en tal caso por alquilo de C₁ a C₆, alqueno de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁-C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquilamino de C₁-C₆ o dialquilamino de C₁-C₆, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H o NHC(O)R', en donde X' significa F, Cl o Br y R' tiene uno de los significados indicados previamente, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, o-, m- o p-etilfenilo, o-, m- o p-propilfenilo, o-, m- o p-isopropilfenilo, o-, m- o p-ter.-butilfenilo, o-, m- o p-aminofenilo, o-, m- o p-(N,N-dimetilamino)fenilo, o-, m- o p-nitrofenilo, o-, m- o p-hidroxifenilo, o-, m- o p-metoxifenilo, o-, m- o p-etoxifenilo, o-, m-, p-(trifluorometil)fenilo, o-, m-, p-(trifluorometoxi)fenilo, o-, m-, p-(trifluorometilsulfonil)fenilo, o-, m- o p-fluorofenilo, o-, m- o p-clorofenilo, o-, m- o p-bromofenilo, o-, m- o p-yodofenilo, más preferido 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dimetilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dihidroxifenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-difluorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-diclorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dibromofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dimetoxifenilo, 5-flúor-2-metilfenilo, 3,4,5-trimetoxifenilo o 2,4,5-trimetilfenilo.

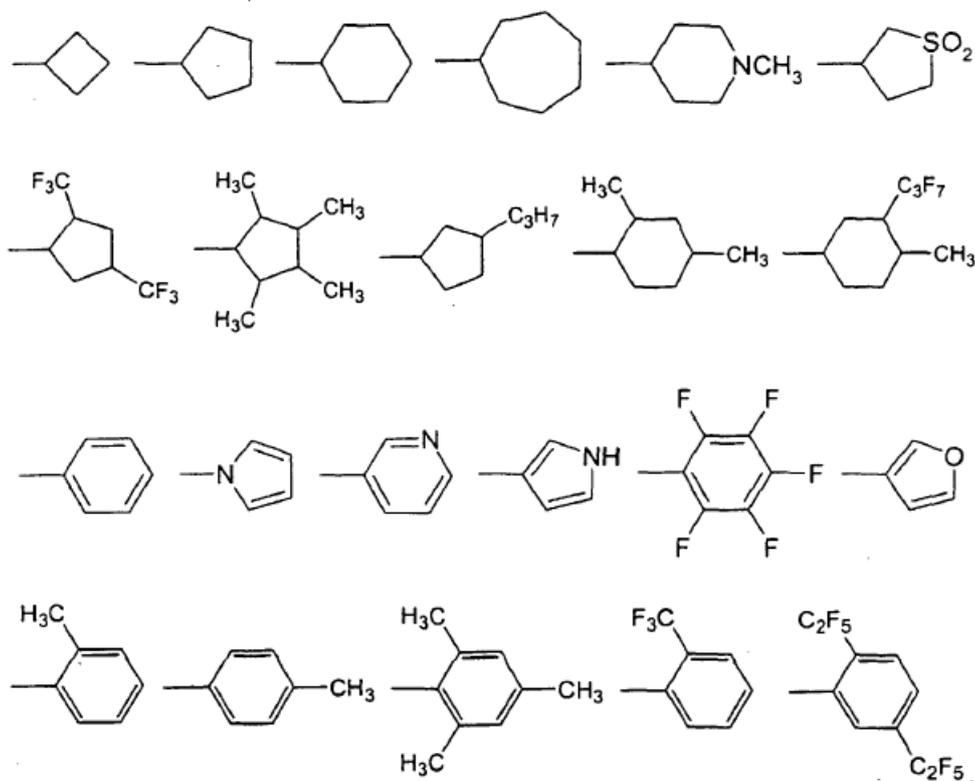
45 Por heterociclo se entiende un residuo heterocíclico saturado o insaturado, mono- o bicíclico, con 5 a 13 miembros de anillo, donde pueden estar presentes 1, 2 o 3 átomos de N y/o 1 o 2 átomos de S o de O y el residuo heterocíclico puede ser mono- o polisustituido por alquilo de C₁ a C₆, alqueno de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁-C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquilamino de C₁-C₆ o dialquilamino de C₁-C₆, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H o NHC(O)R', donde X' y R' tienen uno de los significados indicados previamente.

50 El residuo heterocíclico es preferentemente 2- o 3-furilo, 2- o 3-tienilo, 1-, 2- o 3-pirrolilo, 1-, 2-, 4- o 5-imidazolilo, 3-, 4- o 5-pirazolilo, 2-, 4- o 5-oxazolilo, 3-, 4- o 5-isoxazolilo, 2-, 4- o 5-tiazolilo, 3-, 4- o 5-isotiazolilo, 2-, 3- o 4-piridilo, 2-, 4-, 5- o 6-pirimidinilo, de manera más preferente 1,2,3-triazol-1-, -4- o -5-ilo, 1,2,4-triazol-1-, -4- o -5-ilo, 1- o 5-tetrazolilo, 1,2,3-oxadiazol-4- o -5-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3- o -5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2- o -5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3- o -5-ilo, 1,2,3-tiadiazol-4- o -5-ilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-2H-tiopianilo, 2-, 3- o 4-4H-tiopianilo, 3- o 4-piridazinilo, pirazinilo, 2-, 3-,

- 4-, 5-, 6- o 7-benzofurilo, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzotienilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-1H-indolilo, 1-, 2-, 4- o 5-bencimidazolilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzopirazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzoxazolilo, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-bencisoxazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzotiazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-bencisotiazolilo, 4-, 5-, 6- o 7-benzo-2,1,3-oxadiazolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-quinolinilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-isoquinofinilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 9-carbazolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-acridinilo, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-quinolinilo, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-quinazolilino o 1-, 2- o 3-pirrolidinilo, sustituidos o no sustituidos.

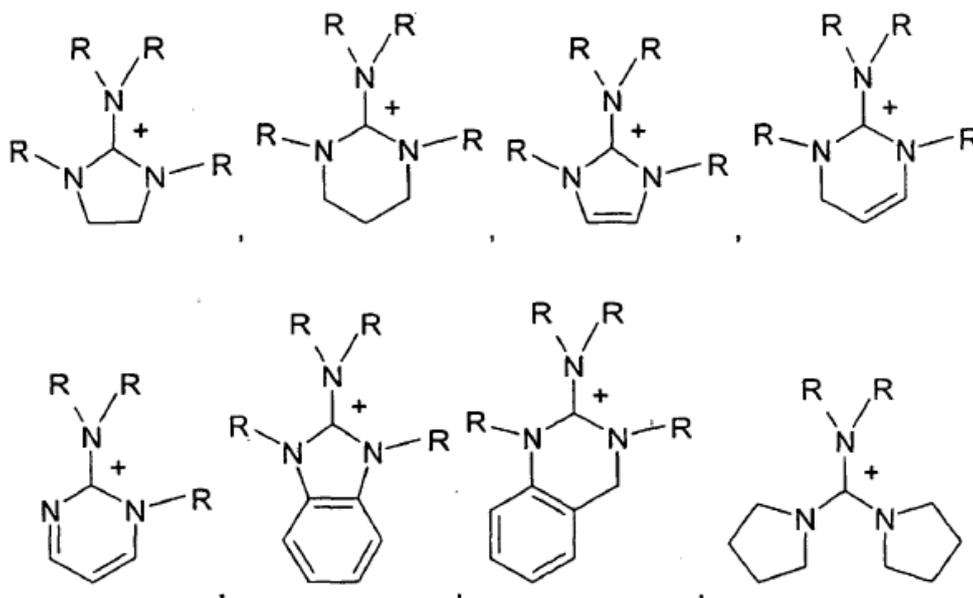
Sin restringir la generalidad, son ejemplo de sustituyentes R del catión guanidinio:

- 10 - CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, -N(CH₃)CF₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CF₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,

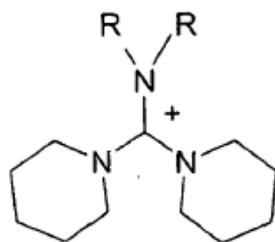


- 15 Hasta cuatro sustituyentes R también pueden estar enlazados por pares de tal manera que se generan cationes mono-, bi- o policíclicos.

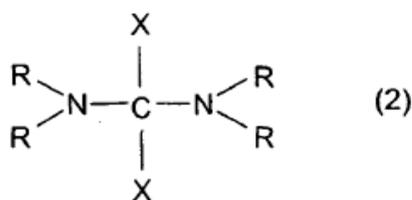
Sin restringir la generalidad, son ejemplo de tales cationes guanidinio:



o



- en donde los sustituyentes R pueden tener un significado indicado previamente o particularmente preferente.
- 5 Opcionalmente, los carbociclos o heterociclos de los cationes de guanidinio previamente indicados pueden estar sustituidos además con alquilo de C₁ a C₆, alquenilo de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁-C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquilamino de C₁-C₆ o dialquilamino de C₁-C₆, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂NR'₂, SO₂X', SO₃H o NHC(O)R', en donde X' y R' tienen un significado previamente indicado, fenilo sustituido o no sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido.
- 10 Compuestos de dihalógeno de la fórmula (2),



donde los sustituyentes R tienen un significado indicado en el caso de la fórmula (1) o un significado preferente, y X significa F, Cl o Br,

con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R sean simultáneamente hidrógeno,

- 15 por lo general se encuentran comercialmente disponibles o pueden prepararse de acuerdo con métodos de síntesis tal como se conocen de la literatura, por ejemplo en las obras estándar como Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart o de K. Ohno et al., Heterocycles, 59 (2003), 317-322, A.A. Kolomeitsev et al., J. Fluorine Chem., 103 (2000), 159-162 o H. Wittmann et

al, Eur. J. Inorganic. Chem., 8 (2001), 1937-1948. En tal caso también pueden utilizarse variantes conocidas, no mencionadas aquí en mayor detalle.

En particular, son preferentes los compuestos de la fórmula (2), donde X significa F o Cl, muy particularmente son preferentes compuestos de la fórmula (2), donde X significa Cl.

5 Los compuestos de la fórmula (3)



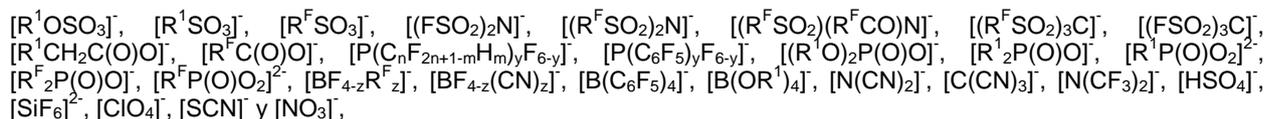
10 donde A⁻ tiene un significado indicado en el caso de la fórmula (1) y Kt⁺ puede ser un protón, Rⁿ₃Si, catión de metal alcalino o alcalinotérreo, catión de amonio, catión de fosfonio o un catión del grupo 11 o 12, en donde Rⁿ significa respectivamente, de modo independiente entre sí, fenilo o un grupo alquilo lineal o ramificado, con 1-6 átomos de C, que puede estar sustituido por fenilo,

15 por lo general también pueden estar comercialmente disponibles, o pueden prepararse según métodos de síntesis tal como se conocen de la literatura, por ejemplo en las obras estándar como Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd, 1995, EP 0929558 B1 o US 6,423,454 para fluoroalquilfosfatos, EP 1174941, EP 1205480 o EP 1229038 para fluoroalquilboratos. En tal caso también puede hacerse uso de variantes conocidas per se, no mencionadas aquí con mayor detalle.

20 Kt⁺ es, por ejemplo, NH₄⁺, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg⁺ o Hg²⁺, particularmente preferente NH₄⁺, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ o Ca²⁺, en donde la carga en la respectiva forma salina de la fórmula (3) se encuentra equilibrada. Por un catión bivalente se necesitan dos aniones monovalentes de la fórmula A⁻ para el equilibrio. Para el equilibrio de la carga de un anión bivalente se necesitan dos cationes monovalentes Kt⁺. La condición del equilibrio de carga también se aplica obviamente para los compuestos de la fórmula (1) y la fórmula (4).

El anión A⁻ se selecciona del grupo sulfonato, alquil- o aril-sulfato, hidrogenosulfato, imida, metanida, carboxilato, fosfato, fosfinato, fosfonato, borato, tiocianato, perclorato, fluorosilicato o nitrato.

25 Se prefieren aniones A⁻ seleccionados de las fórmulas



30 donde los sustituyentes R^F en cada caso, independientemente entre sí, tienen el significado de alquilo perfluorado y de cadena recta o ramificado, con 1-20 átomos de C, alquenilo perfluorado y de cadena recta o ramificado, con 2-20 átomos de C y uno o varios enlace dobles, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, perfluorado y saturado, parcial o totalmente insaturado, que puede estar sustituido con grupos perfluoroalquilo,

en donde los sustituyentes R^F pueden estar enlazados por pares mediante enlace sencillo o doble y

35 en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R^F, los cuales no están en la posición α respecto al heteroátomo, pueden reemplazarse por átomos o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- y -P(O)R'-, donde R' significa alquilo no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, con 1-6 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido, o heterociclo no sustituido o sustituido,

40 donde los sustituyentes R¹, cada uno, tienen independientemente entre sí el significado de alquil con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, alquenilo con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces dobles, alquínilo con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces triples, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C, en donde los sustituyentes R¹ pueden estar sustituidos parcialmente con CN, NO₂ o halógeno y halógeno significa F, Cl, Br o I,

45 en donde los sustituyentes R¹ pueden estar enlazados entre sí por pares mediante enlace sencillo o doble y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R¹, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- o -SO₂NR'-, donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no

fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido

y las variables

n significa 1 a 20,

5 m significa 0, 1, 2 o 3,

y significa 0, 1, 2, 3, o 4,

z significa 0, 1, 2, 3 o 4.

10 Como grupos orgánicos R^F o R¹ del anión se consideran aquí: grupos alquilo de C₁ a C₂₀, principalmente de C₁ a C₁₂, grupos alqueno de C₂ a C₂₀, principalmente de C₂ a C₁₂ o grupos cicloalquilo saturados o insaturados, es decir incluso aromáticos, grupos cicloalquilo de C₃ a C₇, los cuales pueden estar sustituidos con grupos alquilo de C₁ a C₆, principalmente fenilo. Como grupos orgánicos para R¹ se consideran además grupos alquino de C₂ a C₂₀, principalmente de C₂ a C₁₂.

15 Un alqueno de 2 a 20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, en donde también pueden estar presentes varios enlaces dobles, es, por ejemplo, vinilo, alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, además 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ a -C₂₀H₃₉; preferentemente alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, además se prefiere 4-pentenilo, iso-pentenilo o hexenilo.

20 Un alquino de 2 a 20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, donde también pueden estar presentes varios enlaces triples, es, por ejemplo, etinilo, 1- o 2-propinilo, 2- o 3-butenilo, además 4-pentinilo, 3-pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, -C₉H₁₅, -C₁₀H₁₇ a -C₂₀H₃₇, preferentemente etinilo, 1- o 2-propinilo, 2- o 3-butenilo, 4-pentinilo, 3-pentinilo o hexinilo.

Los grupos R^F están perfluorados, es decir todos los átomos de carbono están saturados no con hidrógeno, sino con átomos de flúor. Los grupos R¹ pueden estar sustituidos parcialmente con átomos de halógeno, principalmente con F y/o Cl, CN o NO₂.

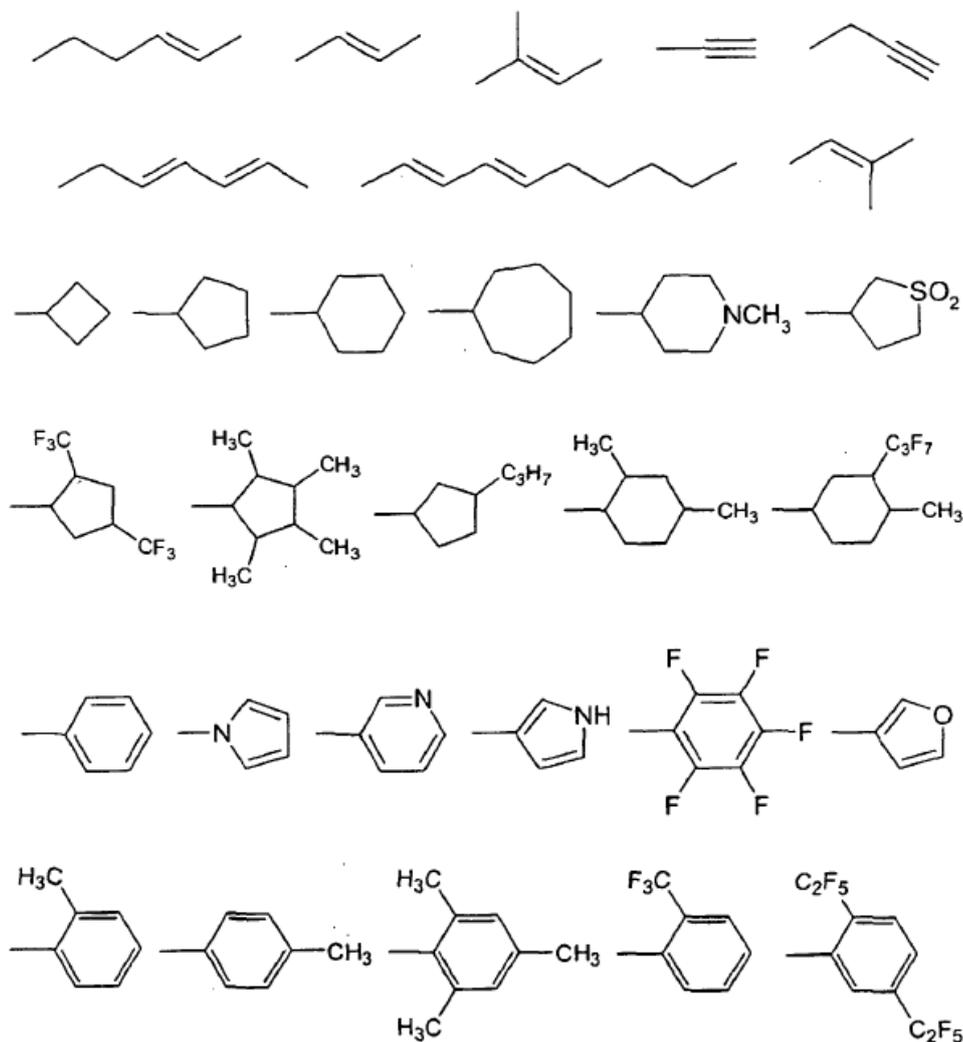
25 Para el caso en que varios R^F o R¹ están presentes en un anión, éstos pueden estar enlazados mediante enlaces sencillos o dobles incluso por pares, de tal modo que se generan aniones mono- o bicíclicos.

30 Además, los sustituyentes R^F pueden contener uno o dos átomos o agrupaciones de átomos no adyacentes entre sí ni en posición α respecto del heteroátomo, seleccionados del grupo -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- y -P(O)R'-, en donde R' puede ser un alquilo de C₁ - C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, un fenilo no sustituido o sustituido, incluyendo -C₆F₅, o un heterociclo no sustituido o sustituido.

35 Además, los sustituyentes R¹ pueden contener uno o dos átomos o agrupaciones de átomos no adyacentes entre sí ni en posición α respecto del heteroátomo, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- o -SO₂NR'-, en donde R' puede ser alquilo de C₁ a C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, un fenilo no sustituido o sustituido, incluyendo -C₆F₅, o un heterociclo no sustituido o sustituido.

Sin restringir la generalidad, son ejemplos de los sustituyentes R¹ o R^F del anión:

40 - CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -CH₂SCH₃, -CH₂SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂S(O)CH₃, -CH₂SO₂CH₃, -C₂H₄SO₂C₂H₅, -C₂H₄SO₂C₃H₇, -CH₂SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂OSO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -CH₂N(CH₃)₂, -C₂H₄N(CH₃)C₃H₅, -C₂H₄O-C₄H₈-O-C₄H₉, -C₂H₄S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CF₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CHCH₃, -CH₂CH=CHCH₃, -CH=CHN(CH₃)CH₃,



-CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂N(CF₃)CF₃, -CF₂OCF₃, -CF₂S(O)CF₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, CF=CF₂, -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃, -CF=CFN(CF₃)CF₃ o -CF₂SO₂F.

Sin restringir la generalidad, a continuación se indican algunos ejemplos de aniones A⁻:

- 5 [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻, [CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻, [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O]²⁻, [BF₄]⁻, [BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻, [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ o [NO₃]⁻.

- 15 Aniones A⁻ preferentes son [CH₃OSO₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [C₂F₅SO₃]⁻, [PF₆]⁻, [(C₂F₅)₃PF₃]⁻, [(C₂F₅)₂PF₄]⁻, [(C₄F₉)₃PF₃]⁻, [(C₃F₇)₃PF₃]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O]²⁻, [BF₄]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(C₂F₅)₃]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [N(SO₂CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ o [NO₃]⁻.

Compuestos preferentes de la fórmula (3) son

- 20 Na[OSO₂OCH₃], Na[SO₃CH₃], HSO₃CH₃, Na[SO₃CF₃], HSO₃CF₃, Ca[SO₃CF₃]₂, (CH₃)₃Si[SO₃CF₃], CH₃C₆H₄SO₃H, Na[C₂H₅SO₃], C₂H₅SO₃H, Na[CF₃CF₂SO₃], C₂F₅SO₃H, Li[(CF₃SO₂)₂N], H[(CF₃SO₂)₂N], Li[(C₂F₅SO₂)₂N], Li[(CF₃SO₂)₃C], H[(CF₃SO₂)₃C], Li[(C₂F₅SO₂)₃C], K[(FSO₂)₃C], Na[CH₃C(O)O], CF₃COOH, Na[C₂H₅C(O)O], H[CF₃CF₂C(O)O], H[PF₆], H[P(C₂F₅)₃F₃], H[P(CF₃)₃F₃], H[P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃], H[P(C₂F₃H₂)₃F₃], H[P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃],

5 H[P(C₆F₅)₃F₃], H[P(C₃F₇)₃F₃], H[P(C₂F₅)₂F₄], H₃PO₄, Na[(CH₃O)₂P(O)O], H[(C₂F₅)₂P(O)O], Li₂[(C₂F₅)P(O)O₂], H₂[(C₂F₅)P(O)O₂], H[P(C₆F₅)₂F₄], Na[(CH₃)₂P(O)O], Na₂[CH₃P(O)O₂], H[(CF₃)₂P(O)O], H₂[CF₃P(O)O₂], Na[BF₄], NH₄[BF₄], K[BF₃(CF₃)], K[BF₂(C₂F₅)₂], K[BF₃(C₂F₅)], K[BF₂(CF₃)₂], K[B(C₂F₅)₄], K[BF₃(CN)], K[BF₂(CN)₂], Na[B(CN)₄], K[B(CN)₄], Li[B(OCH₃)₄], K[B(CF₃)₄], Li[B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂], Li[B(O₂C₂H₄)₂], Li[B(O₂C₂H₂)₂], Li[B(O₂C₆H₄)₂], Ag[C(CN)₃], Na[N(CN)₂], Rb[N(CF₃)₂], Na[SO₄CH₃], Na[HSO₄], [H₂SO₄], [H₂SiF₆], Li[ClO₄], Na[ClO₄], Na[SCN] o H[NO₃].

Compuestos de la fórmula (3) particularmente preferentes son H[P(C₂F₅)₃F₃]*5 H₂O, Li[(CF₃SO₂)₂N], H[SO₃CF₃], Ca[(SO₃CF₃)₂], Na[OSO₂OCH₃], (CH₃)₃Si[SO₃CF₃], Na[ClO₄], H[SO₃C₆H₄CH₃], H[(CF₃SO₂)₂N], H₃PO₄, Na[(CH₃O)₂P(O)O], H[O(O)P(C₂F₅)₂], Rb[N(CF₃)₂], Na[SO₄CH₃] o H₂SO₄.

10 La reacción de los compuestos de dihalógeno de la fórmula (2) con compuestos de la fórmula (3) puede realizarse, de manera ventajosa, en agua, y son adecuadas temperaturas de 0°-150°C, preferentemente 0°-40°C. En particular, resulta preferente realizar la reacción a temperatura ambiente.

15 Sin embargo, la reacción también puede tener lugar, de modo alternativo, en disolventes orgánicos a temperaturas entre -50° y 150°C. Disolventes adecuados aquí son disolventes miscibles con agua como, por ejemplo, dimetoxietano, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, propionitrilo, metanol, etanol o isopropanol o mezclas entre sí o con agua. Acetonitrilo es un disolvente orgánico preferente.

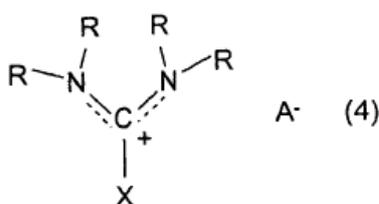
La reacción se realiza, preferentemente, a 0°-100°, de manera particularmente preferente a 10°-70°C, de manera muy particularmente preferente a temperatura ambiente.

20 La reacción de los compuestos de dihalógeno de la fórmula (2) con compuestos de la fórmula (3) también puede realizarse con el empleo de disolventes y de hecho a temperaturas a las que el compuesto de dihalógeno de la fórmula (2) es líquido.

Es posible realizar la reacción bajo una atmósfera de gas protector y puede preferirse para productos de partida susceptibles de oxidarse.

25 De acuerdo con la invención los compuestos de la fórmula (2) se hacen reaccionar con los compuestos de la fórmula (3) en cantidades equimolares o con un exceso del compuesto de la fórmula (3). Se prefiere emplear un exceso de 5 a 20% del compuesto de la fórmula (3). Para la reacción de los compuestos de la fórmula (3) que tienen [N(CF₃)₂] como contraión, con compuestos de dicloro o dibromo de la fórmula (2), es ventajoso emplear el compuesto de la fórmula (3) en cantidad al menos bimolar.

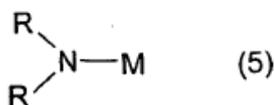
Los compuestos de la fórmula (4) que se desprenden de esta primera reacción,



30 en donde los sustituyentes R, X y A⁻ tienen uno de los significados indicados previamente o de los significados indicados como preferidos, pueden aislarse con muy buen rendimiento, por lo general por encima de 80%, preferentemente por encima de 90%. En este caso es ventajoso que la separación de las sales inorgánicas KtX generadas aquí sea sin problemas y los compuestos de la fórmula (4) no estén contaminados con iones de halógeno X⁻.

La reacción a continuación de los compuestos de la fórmula (4) con amoniaco, alquil- o arilaminas o -amidas de la fórmula (5) se ve impulsada por la alta electrofilia del carbocatión.

Los compuestos de la fórmula (5)



donde los sustituyentes R tienen un significado como los indicados en el caso de la fórmula (1) o indicados como preferidos y

M significa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo,

5 por lo general también se encuentran comercialmente disponibles o pueden prepararse según métodos de síntesis tal como se conocen de la literatura, por ejemplo en la obras estándar como Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart o la Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd., 1995. En tal caso también puede hacerse uso de variantes conocidas per se, no mencionadas en mayor detalle aquí.

10 Los sustituyentes R en la fórmula (5), cada uno, independientemente entre sí, preferentemente hidrógeno, alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C.

Compuestos preferidos de la fórmula (5) son amoniaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, butilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina o dimetilamida de litio. Compuestos particularmente preferidos de la fórmula (5) son etilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, dicitlohexilamina, o dimetilamida de litio.

15 La segunda reacción de las sales de cloroformamidinio de la fórmula (4) con compuestos de la fórmula (5) puede realizarse a una temperatura a la que al menos uno de los dos reactantes es líquido. Entonces, puede prescindirse ventajosamente del empleo de disolventes. La reacción tiene lugar preferiblemente a temperaturas de 15°-100°C, particularmente preferible a 50°-70°C o a temperatura ambiente.

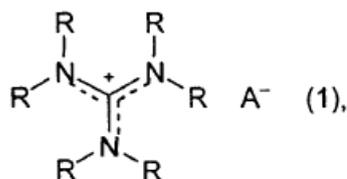
20 Sin embargo, la reacción también puede realizarse de modo alternativo en disolventes orgánicos a temperaturas entre -50° y 150°C. Disolventes adecuados son aquí disolventes miscibles con agua como, por ejemplo, dimetoxietano, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, propionitrilo, metanol, etanol o isopropanol o mezclas entre sí o con agua. En el caso de reacciones con una sililamina, es preferente utilizar un disolvente orgánico no miscible con agua, por ejemplo diclorometano o cloroformo, preferentemente cloroformo. Resulta preferente realizar la reacción a 10°-70°C, de manera particularmente preferente a 40°-50°C o a temperatura ambiente. Sin embargo, la reacción también puede realizarse de manera ventajosa en agua, y son adecuadas temperaturas de 0°-150°C. Las reacciones en agua tienen lugar preferentemente a temperatura ambiente.

30 Es posible realizar la reacción bajo una atmósfera de gas protector y de manera preferente para reactantes susceptibles de reacción. También se realiza a presión normal, en donde la reacción se efectúa, por ejemplo, con amoniaco, metilamina o dimetilamina, es decir compuestos de la fórmula (5) gaseosos o ligeramente volátiles, de manera ventajosa en envases cerrados. También es posible realizar bajo presión la etapa 2 del proceso de acuerdo con la invención, donde puede ser ventajosa una presión de hasta 50 bares.

De acuerdo con la invención, se hacen reaccionar los compuestos de la fórmula (4) con compuestos de la fórmula (5) en cantidad equimolar. También puede ser ventajoso un exceso de compuestos de la fórmula (5).

35 Las sales de guanidinio de la fórmula (1) que se desprenden de esta segunda etapa, tal como se describió previamente, pueden aislarse con muy buen rendimiento, por lo general por encima de 80%, preferentemente por encima de 90%.

Según el proceso de acuerdo con la invención, resulta preferente preparar sales de guanidinio de la fórmula general (1)



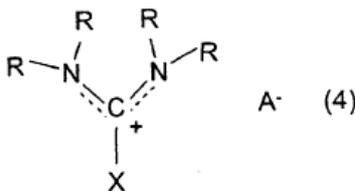
40 donde los sustituyentes R significan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo, de cadena recta o ramificado, con 1-12 átomos de C, principalmente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de C, con la condición de que no todos los seis sustituyentes R sean hidrógeno, o al menos dos sustituyentes R estén enlazados entre sí mediante enlaces sencillo o dobles, de modo que se genera un catión monocíclico y el contraión A⁻ tiene un significado preferente o muy preferente indicado en el caso de la fórmula (3).

45

Según el proceso de acuerdo con la invención, se preparan de manera muy particularmente preferente sales de guanidinio de la fórmula (1), donde los sustituyentes R, cada uno, independientemente entre sí, significan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, ter.-butilo, sec.-butilo, n-hexilo, n-octilo, ciclohexilo o fenilo o dos sustituyentes R están enlazados entre sí de tal manera que se genera un catión imidazolidinio y el contraión A⁻ tiene un significado indicado como preferente o muy preferente en el caso de la fórmula (3).

Los compuestos intermedios de la fórmula (4) obtenidos después de la primera etapa del proceso de acuerdo con la invención también son compuestos adecuados para utilizarse como líquidos iónicos debido a sus propiedades.

También son objeto de la invención, por lo tanto, los compuestos intermedios de la fórmula (4),



10 donde los sustituyentes R respectivamente, independientemente entre sí, tienen el significado de

Hidrógeno, alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C, en donde uno o varios sustituyentes R pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógeno, o parcialmente con CN o NO₂ y halógeno significa F, Cl, Br o I,

15 donde hasta cuatro sustituyentes R pueden estar enlazados por pares mediante enlace sencillo o doble

y donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes entre sí de uno o varios sustituyentes R pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, y -P(R')₂=N-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido,

20

X significa F, Cl o Br,

con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R sean simultáneamente hidrógeno y

A⁻ se selecciona del grupo de

25 [R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1}-mH_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [(R¹O)₂P(O)O]⁻, [R¹₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-2z}R^F_z]⁻, [BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [C(CN₃)]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [SiF₆]²⁻ y [SCN]⁻,

donde se exceptúa [CF₃SO₃]⁻ y

donde los sustituyentes R^F tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

30 alquilo con 1-20 átomos de C, perfluorado y de cadena recta o ramificado, alqueno con 2-20 átomos de C perfluorado y de cadena recta o ramificado y uno o varios enlaces dobles, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, perfluorado y saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos perfluoroalquilo,

donde los sustituyentes R^F pueden estar enlazados entre sí por un enlace sencillo o doble y

35 donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R^F, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- y -P(O)R'-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido,

donde los sustituyentes R¹ tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado,

alqueno con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado y uno o varios enlaces dobles,

alquino con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces triples,

- 5 cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido por grupos alquilo con 1-6 átomos de C, en donde los sustituyentes R¹ pueden estar sustituidos parcialmente con CN, NO₂ o halógeno y

Halógeno significa F, Cl, Br o I,

en donde los sustituyentes R¹ pueden estar enlazados entre sí por enlace sencillo o doble y

- 10 donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R¹, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- o -SO₂NR'-, donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido

- 15 y las variables

n significa 1 a 20,

m significa 0, 1, 2 o 3,

y significa 1, 2, 3 o 4 y

z significa 1, 2, 3 o 4.

- 20 Son preferentes compuestos de la fórmula (4), donde los sustituyentes R significan hidrógeno o un grupo alquilo de cadena recta o ramificado, con 1-12 átomos de C, principalmente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de C, con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R sean hidrógeno, o al menos dos sustituyentes R estén enlazados entre sí mediante enlaces sencillos o dobles, de tal modo que se genera un catión monocíclicos y el contraión A⁻ significa [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻,

- 25 [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻, [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻, [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [SiF₆]⁻ o [SCN]⁻.

- 35 Resultan preferentes muy particularmente compuestos de la fórmula (4) donde los sustituyentes R significan respectivamente, independientemente entre sí, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, ter.-butilo, sec.-butilo, n-hexilo, n-octilo, ciclohexilo o fenilo o dos sustituyentes R están enlazados entre sí de tal manera que se genera un catión imidazolidinio y el contra-ión A⁻ significa [CH₃OSO₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [C₂F₅SO₃]⁻, [(C₂F₅)₃PF₃]⁻, [(C₂F₅)₂PF₄]⁻, [(C₄F₉)₃PF₃]⁻, [(C₃F₇)₃PF₃]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, (CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(C₂F₅)₃]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, o [SCN]⁻.

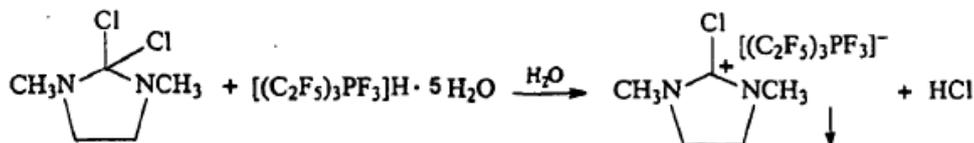
- 40 Incluso sin mayor implementación, se parte de que la idea de que un especialista puede aprovechar la descripción anterior en su más amplio alcance. Las modalidades preferentes y los ejemplos deben interpretarse como una divulgación descriptiva pero de ninguna manera limitativa.

Los espectros de RMN se midieron en soluciones en disolventes deuterados a 20°C en un espectrómetro Bruker Avance 250. Las frecuencias de medición de los diferentes núcleos son: ¹H: 250,13 MHz, ¹⁹F: 235,357 MHz y ³¹P: 101.254 MHz. El método de referenciación se indica por separado en caso de cada espectro o cada conjunto de datos.

- 45

Ejemplo 1:

A) 1,3-Dimetil-2-clorimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



5 A una solución de 80,0 g (0,473 moles) de 2,2-dicloro-1,3-dimetil-imidazolidina en 300 ml de agua se adicionan agitando a temperatura ambiente 258,6 g (0,482 moles) de ácido tris(pentafluoroetil)trifluorofosfórico pentahidrato. Se agita durante una media hora y a continuación se filtra el sólido. Después de lavar varias veces con 100 ml de agua se secan al vacío de 10.0 Pa a 60°C los cristales generados. Se obtiene 1,3-dimetil-2-clorimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato con un rendimiento de 95,9 % respecto de dicloroimidazolidina.

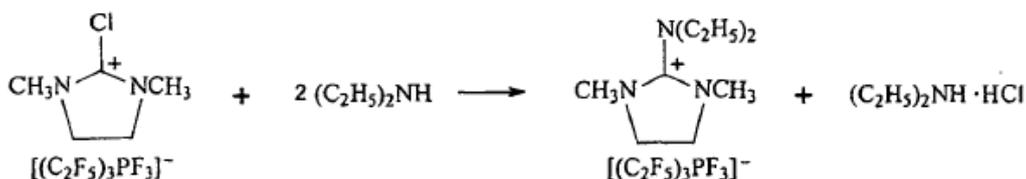
P.f.: 151-152°C

10 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.10 s (2 CH_3), 3.90 s (2 CH_2).

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2 CF_3), -87.03 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF_2) -115.62 dm (2 CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 906$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.7 d,t,m.

B) 1,3-Dimetil-2-dietilaminoimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



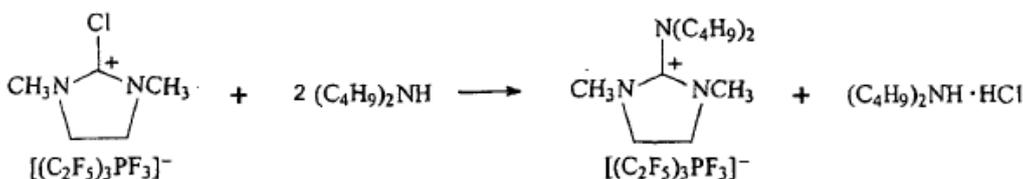
15 Durante 10 minutos, agitando a temperatura ambiente, se adicionan 63,5 g (0,868 moles) de dietilamina a 167,5 g (0,289 moles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas y a continuación se destila el exceso de dietilamina. El residuo líquido se lava varias veces con 100 ml de agua y a continuación se seca al vacío (10.0 Pa) a 60°C. Se obtienen 169,2 g de 1,3-dimetil-2-dietilaminoimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 95,2 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.15 t (2 CH_3), 2.90 s (2 CH_3), 3.30 q (2 CH_2), 3.63 s (2 CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.59 d,m (PF), -79.65 m (CF_3), -81.35 m (2 CF_3), -87.03 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF_2) -115.63 dm (2 CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 899$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

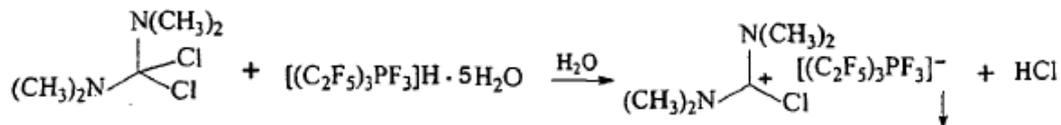
25 ^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

C) 1,3-Dimetil-2-dibutilaminoimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



Ejemplo 2:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



5 A una solución de 20,0 g (0,117 moles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 100 ml de agua se adicionan agitando a temperatura ambiente 63,9 g (0,119 moles) de ácido tris(pentafluoroetil)trifluorofosfórico pentahidrato. Se agita durante una media hora y a continuación se filtra el sólido. Después de lavar varias veces con 50 ml de agua, los cristales generados se secan al vacío de 10.0 Pa a 60°C. Se obtienen 63,4 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 93,3 %.

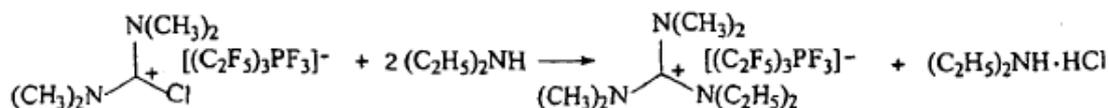
P.f.: 102-103°C

10 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.24 s (4 CH_3).

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2 CF_3), -87.01 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF_2) -115.60 dm (2 CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 108$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -149.0 d,t,m.

B) N,N,N',N'-Tetrametil-N",N"-dietilguanidinio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato



15 Durante 5 minutos se adicionan agitando a temperatura ambiente 4,53 g (61,9 mmoles) de dietilamina a 12,0 g (20,7 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas y a continuación se destila el exceso de dietilamina. El residuo líquido se lava varias veces con 30 ml de agua y a continuación se seca al vacío (10.0 Pa) a 60°C. Se obtiene 12,1 g de N,N,N',N'-tetrametil-N",N"-dietilguanidinio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 94,7%.

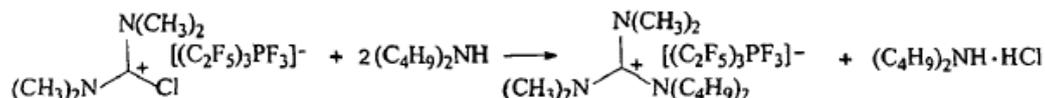
P.f.: 28-30°C.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.12 t (2 CH_3), 2.85 s (2 CH_3), 2.87 s (2 CH_3), 3.20 m (2 CH_2), 3JH,H = 7.1 Hz.

25 ^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.63 m (CF_3), -81.32 m (2 CF_3), -87.0 d,m (PF₂), -115.01 dm (CF_2) -115.62 dm (2 CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3O_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

C) N,N,N',N'-Tetrametil-N",N"-dibutilguanidinio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato



30 Durante 10 minutos, agitando, a temperatura ambiente, se adicionan 13,4 g (103,7 mmoles) de dibutilamina a 20,0 g (34,4 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas a temperatura ambiente y por 2 horas a 60°C. El exceso de dibutilamina se retira lavando con

hexano. El residuo líquido se lava varias veces con 50 ml de agua y a continuación se seca al vacío (10.0 Pa) a 60°C.

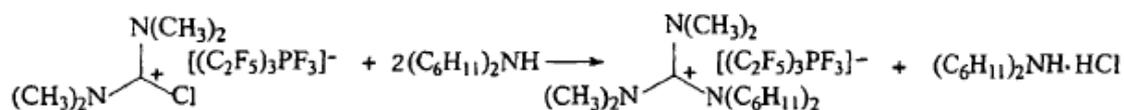
Se obtienen 22,6 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dibutilguanidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 97,5 %.

5 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 0.90 t (2 CH_3), 1.20-1.70 m (4 CH_2), 2.87 s (2 CH_3), 2.88 s (2 CH_3), 3.12 m (2 CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.62 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.36 m (2 CF_3), -87.01 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF_2) -115.62 dm (2 CF_2); $\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

10 D) N,N,N',N'-Tetrametil-N'',N''-diciclohexilguanidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



15 Durante 10 minutos, a temperatura ambiente, agitando, se adicionan 18,7 g (103,1 mmoles) de diciclohexilamina a 20,0 g (34,4 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato. La mezcla de reacción se agita por 12 horas a temperatura ambiente y por 2 horas a 60°C. El exceso de diciclohexilamina se retira lavando con hexano. El residuo obtenido se lava varias veces con 50 ml de agua y a continuación se seca al vacío (10.0 Pa) a 60°C. Se obtienen 22,8 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-diciclohexilguanidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 91,3 %.

P.f.: 68-70°C

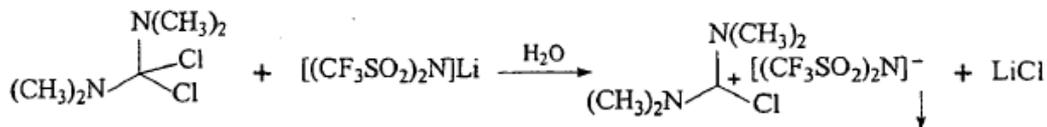
^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.20-2.10 m (10 CH_2), 3.24 s (4 CH_3), 6.26 t (2 CH), $\text{J}_{\text{H,H}} = 45.5$ Hz.

20 ^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.64 d,m (PF), -79.70 m (CF_3), -81.40 m (2 CF_3), -87.05 d,m (PF₂), -115.13 dm (CF_2) -115.69 dm (2 CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 107$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

Ejemplo 3:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(trifluorometansulfonil)imida

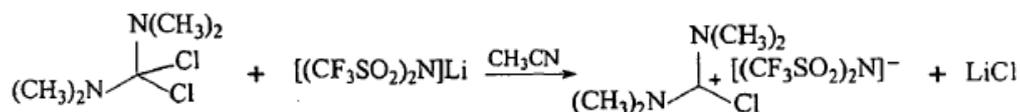


25 A una solución de 80,0 g (0,468 moles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 300 ml de agua se adicionan agitando, a temperatura ambiente, 134,1 g (0,467 moles) de bis(trifluorometansulfonil)imida de litio en 200 ml de agua. Se agita durante una media hora y a continuación se filtra el sólido. Después de lavar varias veces con 100 ml de agua, los cristales generados se secan al vacío de 10.0 Pa, a 50°C. Se obtienen 165,5 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(trifluorometansulfonil)imida, que corresponde a un rendimiento de 85,1 %. P.f.: 68-70°C.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.24 s (4 CH_3).

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -78.87 s (2 CF_3).

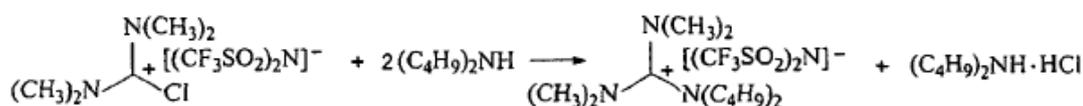
B) Bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(trifluorometansulfonil)imida



- 5 A una solución de 0,5 g (2,92 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 4 ml de acetonitrilo se adicionan agitando, a temperatura ambiente, 0,84 g (2,92 mmoles) de bis(trifluorometansulfonil)imida de litio en 4 ml de acetonitrilo. Se agita durante 12 horas y a continuación se filtra el sólido LiCl. Se destila acetonitrilo. Los cristales generados se secan al vacío de 10.0 Pa a 50°C. Se obtienen 1,2 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(trifluorometansulfonil)imida, que corresponde a un rendimiento de 98,8 %.

El compuesto muestra espectros de RMN idénticos a los preparados en 3.A).

C) N,N,N',N'-Tetrametil-N'',N''-dibutilguanidinio bis(trifluorometansulfonil)imida

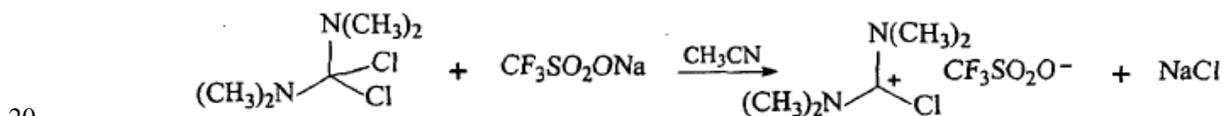


- 10 Durante 20 minutos, a temperatura ambiente, agitando, se adicionan 141,3 g (1,1 mol) de dibutilamina 151,4 g (0,364 moles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(trifluorometansulfonil)imida. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas a temperatura ambiente y por 2 horas a 60°C. El exceso de dibutilamina se retira lavando con hexano. El residuo líquido se lava varias veces con 100 ml de agua y a continuación se seca al vacío (10.0 Pa) a 60°C. Se obtienen 183,1 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dibutilguanidinio bis(trifluorometansulfonil)imida, que
- 15 corresponde a un rendimiento de 98,9 %. ¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 0.90 t (2CH₃), 1.20-1.70 m (4CH₂), 2.87 s (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 3.12 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.3 Hz.

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; CD₃CN), ppm: -78.97 s (2CF₃).

Ejemplo 4:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluorometansulfonato



- A una solución de 2,0 g (11,7 mmoles) de bis (dimetilamino)diclorometano en 20 ml de acetonitrilo se adicionan, agitando, a temperatura ambiente, 2,01 g (11,7 mmoles) de trifluorometansulfonato de sodio en 20 ml de acetonitrilo. Se agita durante una hora y se adicionan 40 ml de éter dietílico. Después de agitar durante 12 horas, a continuación se filtra el sólido NaCl. El disolvente se destila y los cristales generados se secan a un vacío de 10.0 Pa. Se obtienen
- 25 3,29 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluorometansulfonato, que corresponde a un rendimiento de 98,8 %.

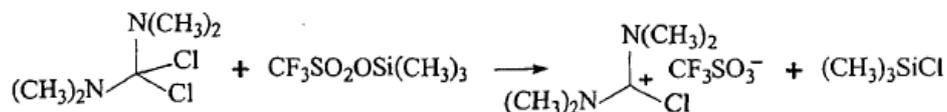
P.f.: 93-96°C

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 3.24 s (4CH₃).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; CD₃CN), ppm: -77.91 s (CF₃).

B) Bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluorometansulfonato

30

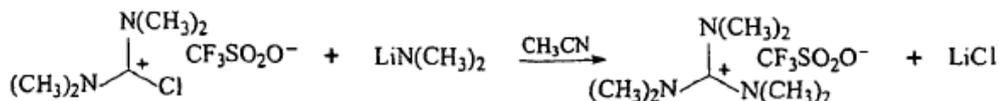


- 5 A 0,86 g (3,87 mmoles) de trimetilsililtrifluorometansulfonato, preparado mediante reacción de 0,42 g de trimetilclorosilano con 0,58 g de ácido trifluorometansulfónico a temperatura ambiente, se adicionan 0,5 g (2,92 mmoles) de bis(dimetilamino) diclorometano a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 5 minutos y a continuación se retiran todos los productos volátiles. El residuo se seca al vacío a 7 Pa y 50°C. Se obtienen 0,82 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluorometansulfonato, que corresponde a un rendimiento de 98,7 %.

P.f.: 175-177°C

Los espectros de RMN son idénticos a aquellos del ejemplo 4.A).

- 10 C) Hexametilguanidinio trifluorometansulfonato



- 15 A 1,26 g (4,42 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluorometansulfonato en 20 ml de acetonitrilo se adicionan a temperatura ambiente 0,225 g (4,41 mmoles) de dimetilamida de litio. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas y a continuación se filtra LiCl. El disolvente se destila y el residuo se lava con 20 ml de éter dietílico y a continuación se seca al vacío (8.0 Pa).

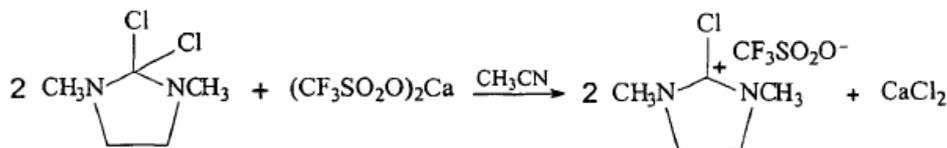
Se obtienen 1,25 g de hexametilguanidinio trifluorometansulfonato, que corresponde a un rendimiento de 96,7 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; CD₃CN), ppm: -77.90 s (CF₃).

Ejemplo 5:

- 20 A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio trifluorometansulfonato



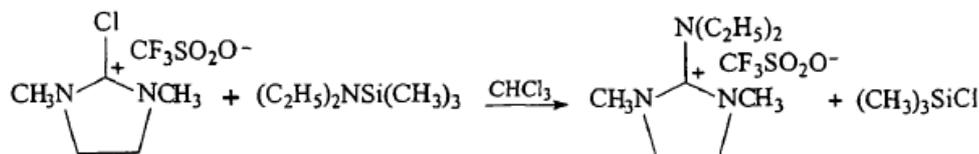
- 25 A una solución de 5,0 g (29,6 mmoles) de 2,2-dicloro-1,3-dimetilimidazolidina en 80 ml de acetonitrilo se adicionan, agitando, a temperatura ambiente, 5,0 g (14,8 mmoles) de trifluorometansulfonato de calcio. Se agita durante 12 horas y a continuación se filtra el sólido CaCl₂. Se destila acetonitrilo y el residuo se lava con 40 ml de éter dietílico. Los cristales generados se secan al vacío de 10.0 Pa. Se obtienen 8,28 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio trifluorometansulfonato, que corresponde a un rendimiento de 98,9 %.

P.f.: 62-63°C

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 3.10 s (2CH₃), 3.90 s (2CH₂).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; CD₃CN), ppm: -77.88 s (CF₃).

- 30 B) 1,3-Dimetil-2-dietilaminoimidazolidinio trifluorometansulfonato

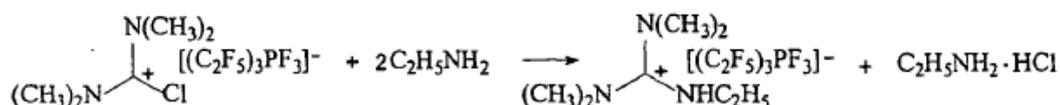


5 Durante unos pocos minutos se adicionan, a temperatura ambiente, agitando, 0,62 g (4,27 mmoles) de N,N-dietiltrimetilsililamina a 1,0 g (3,54 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio trifluorometansulfonato en 15 ml de cloroformo. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y 30 minutos a 40-50°C. Los componentes volátiles se destilan y el residuo obtenido se seca al vacío (7.0 Pa) a 50°C. Se obtienen 1,11 g de 1,3-dimetil-2-dietilaminoimidazolidinio trifluorometansulfonato como aceite, que corresponde a un rendimiento de 98,2 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.17 t (2CH₃), 2.92 s (2CH₃), 3.32 q (2CH₂), 3.65 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -78.02 s (CF₃).

10 Ejemplo 6: N,N,N',N'-Tetrametil-N"-etilguanidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



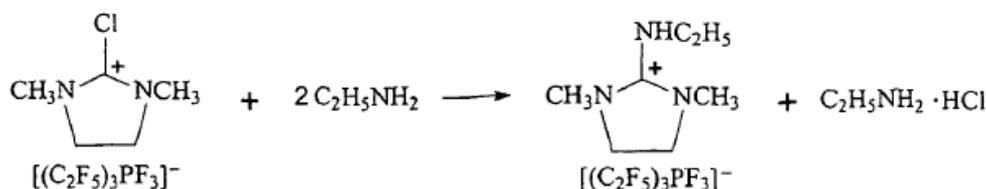
15 A 43,20 g (74,4 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, preparado de manera análoga al ejemplo 2.A), se adicionan 24,0 g de una solución acuosa (70%) de etilamina agitando y enfriando con hielo. La mezcla de reacción se agita a continuación durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla se lava con 50 ml de agua y a continuación se seca al vacío (7.0 Pa) a 60°C. Se obtienen 42,1 g del líquido N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 96,0 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.21 t (CH₃), 2.21 s (4CH₃), 3.21 d,q (CH₂), 5.80 br.s (NH), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz.

20 ^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.66 m (CF₃), -81.36 m (2CF₃), -86.97 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.60 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

Ejemplo 7: 1,3-Dimetil-2-etilaminoimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato



25 A 4,07 g (7,03 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, preparado de modo análogo al ejemplo 1.A), se adicionan 2,31 g de una solución acuosa (70%) de etilamina, agitando y enfriando con hielo. La mezcla de reacción se agita a continuación durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla se seca a continuación al vacío (7.0 Pa) a 60°C. Se obtienen 3,76 g del líquido 1,3-dimetil-2-etilaminoimidazolidinio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato, que corresponde a un rendimiento de 91,1 %.

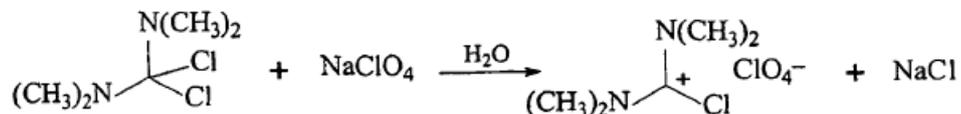
30 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.25 t (CH₃), 2.96 s (2CH₃), 3.45 q (CH₂), 3.59 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -43.63 d,m (PF), -79.73 m (CF₃), -81.42 m (2CF₃), -87.07 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.67 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P RMN (referencia: 85% H_3PO_4 externo; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

Ejemplo 8:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio perclorato



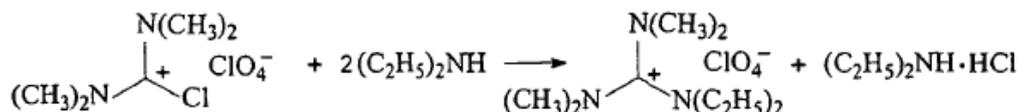
5 A una solución de 5,00 g (29,2 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 20 ml de agua se adicionan 3,60 g de perclorato de sodio en 10 ml de agua, agitando. La mezcla de reacción se agita a continuación durante 1 hora enfriando con hielo. El residuo se filtra y se lava con 10 ml de agua helada y a continuación se seca al vacío (7.0 Pa) a 50°C.

Se obtienen 6,64 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio perclorato, que corresponde a un rendimiento de 94,0 %.

P.f.: 97-99 °C

10 ¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

B) N,N,N',N'-Tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio perclorato

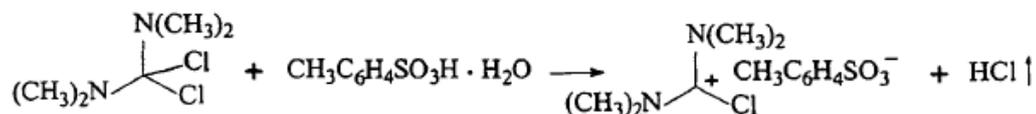


15 A 5,00 g (21,3 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio perclorato se adicionan 3,42 g (46,8 mmoles) de dietilamina, agitando y enfriando con hielo. La mezcla de reacción se agita a continuación durante 1 hora, a temperatura ambiente y a continuación se adicionan 20 ml de agua. La fase orgánica se separa y se lava con 20 ml de agua. El líquido se seca a continuación al vacío (7.0 Pa) a 50°C. Se obtienen 5,17 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio perclorato, que corresponde a un rendimiento de 89,6 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 1.15 t (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 2.91 s (2CH₃), 3.23 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

Ejemplo 9:

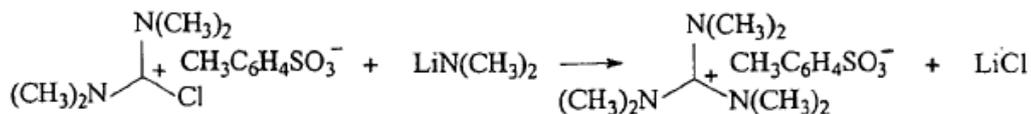
A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio tosilato



25 Se mezclan 3,0 g (17,5 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano y 3,33 g (17,5 mmoles) de ácido p-toluenosulfónico monohidrato. La mezcla se calienta durante 30 min a 100°C y a continuación se aplica un vacío de 7 Pa por una hora. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtienen 5,25 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio tosilato, que corresponde a un rendimiento de 97,8 %.

P.f.: 122-126°C ¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.33 s (CH₃), 3.24 s (4CH₃), 7.15, 7.18 (A,B; 2H), 7.58, 7.62 (A,B; 2H).

B) Hexametilguanidinio Tosilato



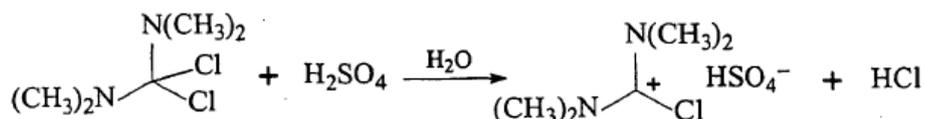
- 5 1,50 g (4,89 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tosilato y 0,25 g (4,90 mmoles) de dimetilamida de litio se disuelven en 15 ml de acetonitrilo bajo la atmósfera de un gas protector (argón). La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y a continuación se filtra LiCl. La sal LiCl se lava con 5 ml de acetonitrilo y se juntan las fases orgánicas. El disolvente se destila y el residuo se seca al vacío a 7 Pa y 50°C. Se obtienen 1,49 g de hexametilguanidinio tosilato, que corresponde a un rendimiento de 96,6 %.

P.f.: 103-104°C

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.33 s (CH₃), 2.86 s (6CH₃), 7.13, 7.16 (A,B; 2H), 7.57, 7.61 (A,B; 2H).

10 Ejemplo 10:

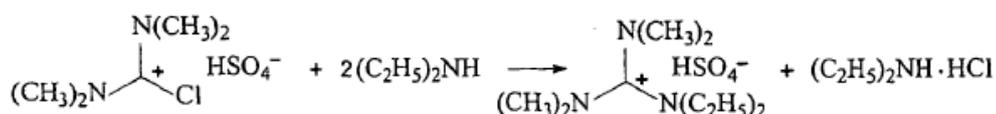
A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio hidrogenosulfato



- 15 A una solución de 5,65 g (33,0 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 30 ml de agua se adicionan 3,24 g (33 mmoles) de ácido sulfúrico agitando y enfriando con hielo. La mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. Se retiran todos los compuestos volátiles al vacío (7.0 Pa). Se obtienen 7,68 g bis(dimetilamino)clorocarbenio hidrogenosulfato altamente viscoso, que corresponde a un rendimiento casi cuantitativo.

¹H RMN (referencia: TMS interno; D₂O), ppm: 3.05 s (4CH₃).

B) N,N,N',N'-Tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio hidrogenosulfato

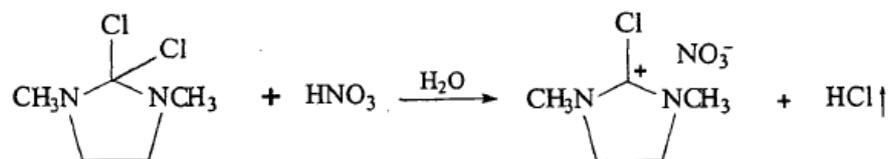


- 20 A 6,00 g (25,8 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio hidrogenosulfato se adicionan 4,20 g (57,4 mmoles) de dietilamina, agitando y enfriando con hielo. La mezcla de reacción se agita a continuación durante 1 hora a temperatura ambiente y a continuación se adicionan 50 ml de agua. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con 50 ml de diclorometano. Las fases orgánicas unidas se lavan con 20 ml de agua y el disolvente se destila al vacío. El residuo se seca a continuación al vacío (7.0 Pa) a 50°C. Se obtienen 5,7 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio hidrogenosulfato viscoso, que corresponde a un rendimiento de 82,0 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; D₂O), ppm: 0.99 t (2CH₃), 2.77 s (4CH₃), 3.13 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

Ejemplo 11:

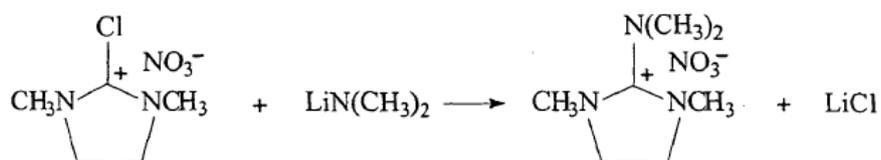
A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio nitrato



- 5 A 3,77 g (22,3 mmoles) de 2,2-dicloro-1,3-dimetilimidazolidina se adicionan agitando intensamente 2,34 g (24,1 mmoles) de un ácido nítrico al 65%. Esta mezcla de reacción se evacúa primero a temperatura ambiente durante una hora a 4 kPa y por 20 min a 7 Pa. Después de enfriar con un baño de hielo se evacúa una vez más durante 6 horas a 7 Pa. Se obtienen 3,7 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio nitrato en forma de aceite, que corresponde a un rendimiento de 85,1%.

^1H RMN (referencia: TMS interno; D_2O), ppm: 3.05 s (2 CH_3), 3.89 s (2 CH_2).

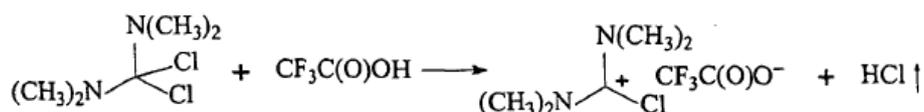
B) 1,3-Dimetil-2-dimetilaminoimidazolidinio nitrato



- 10 3,00 g (15,34 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio nitrato y 0,78 g (15,29 mmoles) de dimetilamida de litio se disuelven en 20 ml de acetonitrilo bajo atmósfera de gas protector (argón). La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y a continuación se filtra LiCl . La sal LiCl se lava con 5 ml de acetonitrilo y se juntan las fases orgánicas. El disolvente se destila y el residuo se seca al vacío a 7 Pa y 50°C . Se obtienen 2,91 g de 1,3-dimetil-2-dimetilaminoimidazolidinio nitrato en forma de líquido, lo cual corresponde a un rendimiento de 92,2%.
- 15 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 2.96 s (2 CH_3), 2.99 s (2 CH_3), 3.63 s (2 CH_2).

Ejemplo 12:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluoroacetato

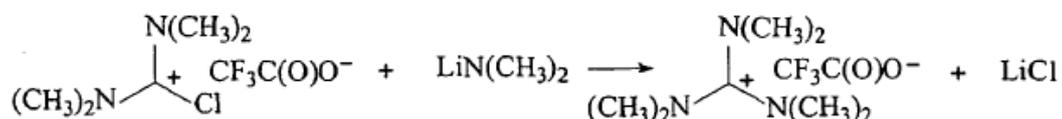


- 20 A 3,0 g (17,5 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano se adicionan agitando 2,1 g (18,4 mmol) de ácidos trifluoroacético. La reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente y a continuación todos los productos volátiles se retiran al vacío a 7 Pa y 60°C . Se obtienen 4,19 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluoroacetato en forma de un aceite muy viscoso, lo cual corresponde a un rendimiento de 96,1%.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.27 s (4 CH_3).

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -75.63 s (CF_3).

25 B) Hexametilguanidinio trifluoroacetato



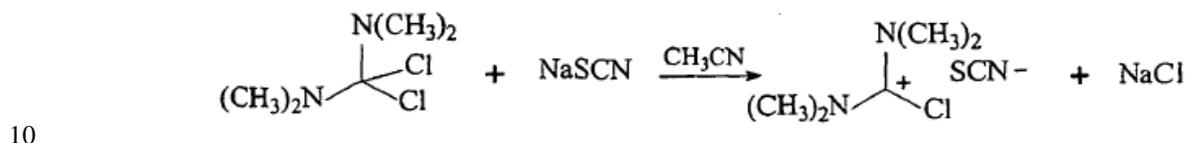
1,85 g (7,44 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio trifluoroacetato y 0,38 g (7,45 mmoles) de dimetilamida de litio se disuelven en 15 ml de acetonitrilo bajo atmósfera de gas protector (argón). La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y a continuación se filtra LiCl. La sal LiCl se lava con 5 ml de acetonitrilo y las fases orgánicas se juntan. El disolvente se destila y el residuo se seca al vacío a 7 Pa y 50°C. Se obtienen 1,81 g de hexametilguanidinio trifluoroacetato en forma de aceite viscoso, los cual corresponde a un rendimiento de 99,2 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; CD₃CN), ppm: -75.56 s (CF₃).

Ejemplo 13:

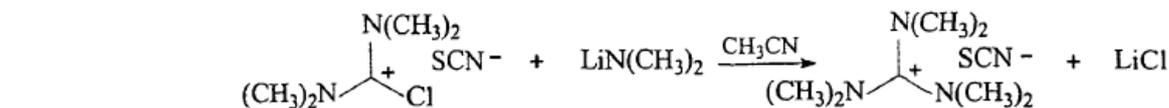
A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio tiocianato



A una solución de 3,0 g (17,5 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano en 50 ml de acetonitrilo se adicionan 2,84 g (35,0 mmoles) de tiocianato de sodio a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas y a continuación se filtra el precipitado NaCl. A continuación se destila el disolvente y el residuo se extrae varias veces con 50 ml de diclorometano. Después de la destilación del diclorometano, se seca el residuo a 60°C y 7 Pa. Se obtienen 2,99 g del líquido bis(dimetilamino)clorocarbenio tiocianato, los cual corresponde a un rendimiento de 88,2%.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

B) Hexametilguanidinio tiocianato

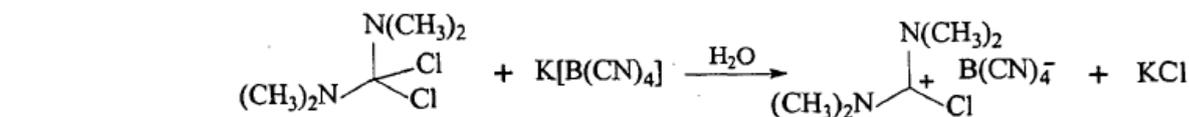


1,00 g (5,16 mmol) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tiocianato y 0,26 g (5,10 mmol) de dimetilamida de litio se disuelven en 10 ml de acetonitrilo bajo atmósfera de gas protector (argón). La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y a continuación se filtra LiCl. La sal LiCl se lava con 2 ml de acetonitrilo y las fases orgánicas se juntan. El disolvente se destila y el residuo se seca al vacío a 7 Pa y 50°C. Se obtienen 0,99 g de hexametilguanidinio tiocianato en forma de aceite, lo cual corresponde a un rendimiento de 94,8 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

Ejemplo 14:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio tetracianoborato

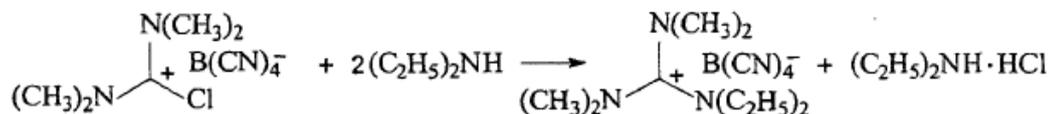


A una solución de 12,0 g (77,9 mmoles) de tetracianoborato de potasio en 200 ml de agua, a temperatura ambiente, agitando, se adicionan 13,4 g (78,3 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 10 minutos y se enfría con ayuda de un baño de hielo. A continuación, se filtra el precipitado y se lava varias veces con 30 ml de agua helada. Los filtrados unidos se secaron por 3 horas al vacío de 7 Pa y 60°C en el baño de aceite. Se obtienen 13,4 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio tetracianoborato en forma de aceite, lo cual corresponde a un rendimiento de 68,7 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.27 s (4 CH_3).

^{11}B RMN (referencia: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ externo; CD_3CN), ppm: -38.59 s.

B) N,N,N',N'-Tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio tetracianoborato



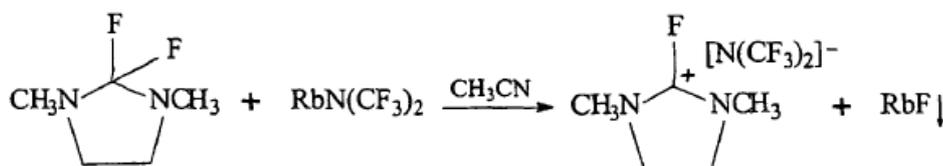
5 A 12,0 g (47,9 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio tetracianoborato se adicionan agitando y enfriando 10,5 g (143,6 mmoles) de dietilamina. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y después se adicionan 30 ml de agua. La fase inferior se separa y se diluye con 30 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se lavan a continuación varias veces con 30 ml de agua y se secan con MgSO_4 . Después se destila el disolvente y se seca el residuo por 3 horas al vacío de 7 Pa a 60°C . Se obtienen 13,4 g de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dietilguanidinio tetracianoborato en forma de líquido, lo cual corresponde a un rendimiento de 97,4 %. ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.15 t (2 CH_3), 2.88 s (2 CH_3), 2.90 s (2 CH_3), 3.23 m (2 CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

10

^{11}B RMN (referencia: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ externo; CD_3CN), ppm: -38.58 s.

Ejemplo 15:

A) 1,3-Dimetil-2-fluorimidazolidinio bis(trifluorometil)imida



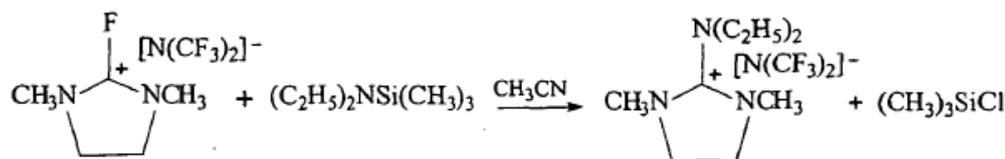
15 A una solución de 0,73 g (3,10 mmol) de $\text{RbN(CF}_3)_2$, preparado de la reacción de 0,32 g de RbF con 0,96 g de fluoruro de trifluorometansulfonilo, conocido de EP 1081129 B1, en 7 ml de acetonitrilo seco se adiciona una solución de 0,46 g (3,37 mmoles) de 1,3-dimetil-2,2-difluorimidazolidina en 4,57 g de acetonitrilo seco, agitando a temperatura ambiente. 1,3-Dimetil-2,2-difluoroimidazolidina se obtuvo de modo análogo a la descripción de A.A. Kolomeitcev et al., J. of Fluorine Chem. 103 (2000)159-162 mediante reacción de 1,3-dimetil-2,2-dicloroimidazolidina con KF en acetonitrilo. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y a continuación se filtra RbF bajo atmósfera de gas protector y se lava varias veces con 3 ml de acetonitrilo seco. El disolvente se destila y se seca al vacío a 0°C . Se obtiene 1,3-dimetil-2-dietilaminoimidazolidinio bis(trifluorometil)imida.

20

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 2.96 br. s (2 CH_3), 3.87 br. s (2 CH_2).

25 ^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -36.42 s (2 CF_3), -53.74 s (CF).

B) 1,3-Dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio bis(trifluorometil)imida



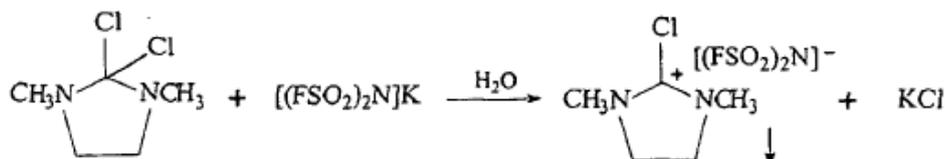
30 A una solución de 0,83 g (3,10 mmoles) de 1,3-dimetil-2-fluorimidazolidinio bis(trifluorometil)imida en 10 ml de acetonitrilo seco, se adicionan 0,50 g (3,44 mmoles) de N,N-dietiltrimetilsililamina durante 5 minutos enfriando con hielo. La mezcla de reacción se agita 30 minutos a 0°C y a continuación se lleva a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se destilan al vacío y el residuo se seca al vacío a 7,0 Pa y temperatura ambiente. Se obtienen 0,59 g de 1,3-dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio bis(trifluorometil)imida, lo cual corresponde a un rendimiento de 59,4 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.13 t (2CH_3), 2.91 s (2CH_3), 3.30 q (2CH_2), 3.66 s (2CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: -35.96 s (2CF_3).

Ejemplo 16:

5 A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio bis(fluorosulfonil)imida



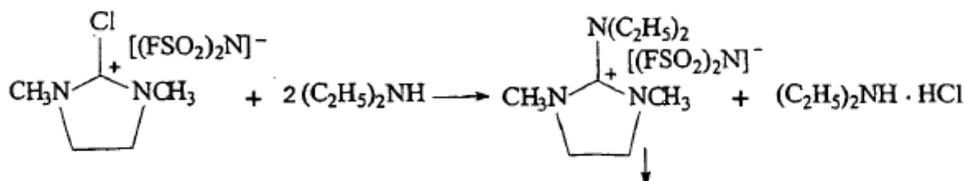
10 A una solución de 3,0 g (17,7 mmoles) de 1,3-dimetil-2,2-dicloroimidazolidina en 15 ml de agua se adiciona agitando, a temperatura ambiente, una solución de 3,9 g (17,8 mmoles) de bis(fluorosulfonil)imida de potasio en 20 ml de agua. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y a continuación se filtra el residuo, se lava con 20 ml de agua y se seca al vacío a 7 Pa y 60°C. Se obtienen 5,15 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio bis(fluorosulfonil)imida, lo que corresponde a un rendimiento de 92,7 %.

P.f.: 129-130°C

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.13 s (2CH_3), 3.94 s (2CH_2).

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: 52.38 s ($2\text{SO}_2\text{F}$).

15 B) 1,3-Dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio bis(fluorosulfonil)imida



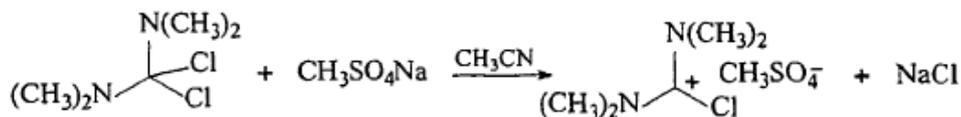
20 A 2,0 g (6,38 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio bis(fluorosulfonil)imida se adicionan 1,4 g (19,14 mmoles) de dietilamina agitando, a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 20 minutos y 10 ml de agua. Después de 5 minutos se filtra el residuo y se lava varias veces con 10 ml de agua y se seca al vacío a 7 Pa y 60°C. Se obtienen 2,15 g de 1,3-dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio bis(fluorosulfonil)imida, lo cual corresponde a un rendimiento de 96,2 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.17 t (2CH_3), 2.92 s (2CH_3), 3.32 q (2CH_2), 3.66 s (2CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F RMN (referencia: CCl_3F interno; CD_3CN), ppm: 52.38 s ($2\text{SO}_2\text{F}$).

25 **Ejemplo 17:**

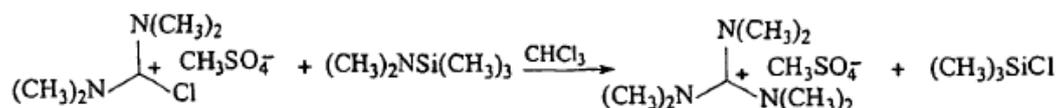
A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio metilsulfato



- 5 A 1.96 g (11.46 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano se agregan bajo atmósfera de gas inerte 1.54 g (11.48 mmoles) de metilsulfato de sodio y 10 ml de acetonitrilo seco. La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y se filtra el precipitado de NaCl. El disolvente del filtrado se destila a continuación y el residuo obtenido se seca durante 1 hora a una temperatura de baño de aceite de 50°C al vacío a 7.0 Pa. Se obtienen 2.78 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio metilsulfato en forma de líquido viscoso, lo cual corresponde a un rendimiento de 98.3 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; acetonitrilo-D₃), ppm: 3.28 s (4CH₃), 3.62 s (CH₃).

B) Hexametilguanidinio metilsulfato



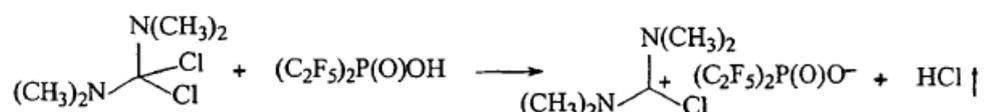
- 10 A 2.45 g (9.93 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio metilsulfato se adicionan 10 ml de cloroformo seco y 1.29 g (11.00 mmoles) de N,N-dimetiltrimetilsililamina. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y a continuación se retiran todos los compuestos volátiles al vacío. El residuo se seca durante 1 hora más al vacío a 7.0 Pa y 50°C de temperatura de baño de aceite. Se obtienen 2.42 g de hexametilguanidinio metilsulfato, lo cual corresponde a un rendimiento de 95.5 %.

- 15 P.f.: 187-188°C.

¹H RMN (referencia: TMS interno; acetonitrilo-D₃), ppm: 2.88 s (6CH₃), 3.51 s (CH₃).

Ejemplo 18:

A) Bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(pentafluoroetil)fosfinato



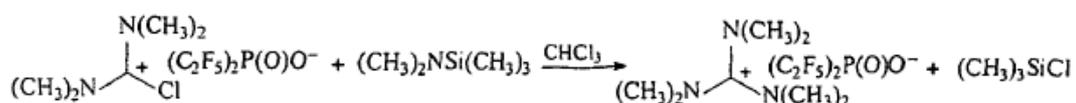
- 20 A 3.33 g (19.47 mmoles) de bis(dimetilamino)diclorometano se adicionan 5.88 g (19.47 mmoles) de ácido bis(pentafluoroetil)fosfínico. El cloruro de hidrógeno que se genera se retira en una corriente de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y el residuo se seca al vacío a 7 Pa y 60°C de temperatura de baño de aceite durante 3 horas. Se obtienen 8.48 g de bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(pentafluoroetil)fosfinato en forma de líquido, lo que corresponde a un rendimiento de 99.7 %.

- 25 ¹H RMN (referencia: TMS interno; acetonitrilo-D₃), ppm: 3.27 s (4CH₃).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; acetonitrilo-D₃), ppm: -80.18 s (2CF₃), -124.88 d (2CF₂), ²J_{P,F} = 68 Hz.

³¹P RMN (acetonitrilo-D₃; estándar: 85% H₃PO₄ externo), ppm: -2.64 quin., ²J_{P,F} = 68 Hz.

B) Hexametilguanidinio bis(pentafluoroetil)fosfinato



- 30 A 6.23 g (14.27 mmoles) de bis(dimetilamino)clorocarbenio bis(pentafluoroetil)fosfinato se adicionan 20 ml de cloroformo seco y 1.85 g (15.78 mmoles) de N,N-dimetiltrimetilsililamina. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y todos los productos volátiles se retiran al vacío. El residuo se seca a continuación a 7.0 Pa y 50°C de temperatura de baño de aceite durante 1 hora. Se obtienen 6.29 g de hexametilguanidinio bis(pentafluoroetil)fosfinato, lo que corresponde a un rendimiento de 99 %.

P.f.: 45-47°C.

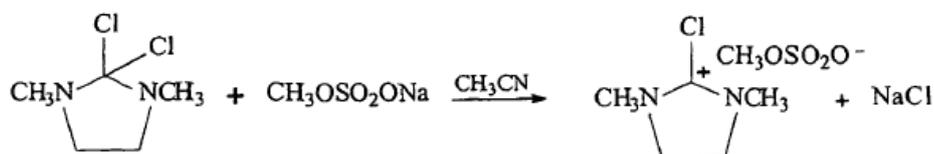
¹H RMN (referencia: TMS interno; acetonitrilo-D₃), ppm: 2.88 s (6CH₃).

¹⁹F RMN (referencia: CCl₃F interno; acetonitrilo-D₃), ppm : -80.21 s (2CF₃), - 124.89 d (2CF₂), ²J_{P,F} = 66 Hz.

³¹P RMN (acetonitrilo-D₃; estándar: 85% H₃PO₄ externo), ppm: -2.62 quin., ²J_{P,F} = 66 Hz.

5 **Ejemplo 19:**

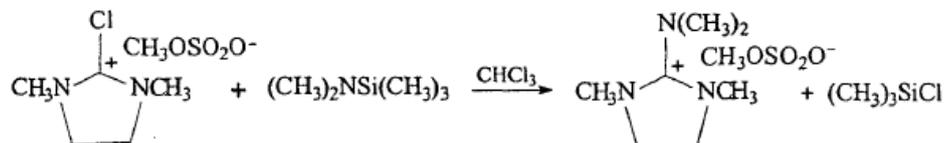
A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio metilsulfato



10 3.00g (17.75 mmoles) de 1,3-dimetil-2,2-dicloroimidazolidina y 2.38 g (17.75 mmoles) de metilsulfato de sodio se mezclan con 20 ml de acetonitrilo seco. La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y el precipitado NaCl se filtra. El disolvente se filtra y el residuo se seca durante 1 hora al vacío de 7 Pa y 50°C. Se obtienen 4.09 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio metilsulfato en forma de material viscoso, lo que corresponde a un rendimiento de 94.2 %.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 3.13 s (2CH₃), 3.50 s (OCH₃), 3.98 s (2CH₂).

B) 1,3-Dimetil-2-dimetilamino-imidazolidinio metilsulfato



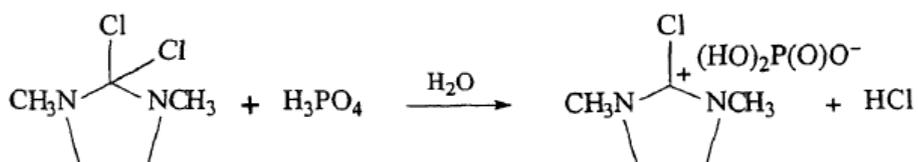
15 A 2.50 g (10.22 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio metilsulfato en 10 ml de cloroformo seco se adicionan 1.33 g (11.34 mmoles) de N,N-dietiltrimetilsilamina durante 5 minutos a temperatura ambiente y agitando vigorosamente. El disolvente se destila y el residuo se lava tres veces con 5 ml de éter dietílico y a continuación se seca al vacío de 7.0 Pa y a 50°C durante 1 hora. El producto se cristaliza de una mezcla de tetrahydrofurano:éter dietílico (1:1). Se obtienen 2.22 g de 1,3-dimetil-2-dimetilamino-imidazolidinio metilsulfato, lo que corresponde a un rendimiento de 85.7 %.

P.f.: 124-127°C.

¹H RMN (referencia: TMS interno; CD₃CN), ppm: 2.97 s (2CH₃), 2.99 s (2CH₃), 3.49 s (OCH₃), 3.65 s (2CH₂).

Ejemplo 20:

25 A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio dihidrofosfato



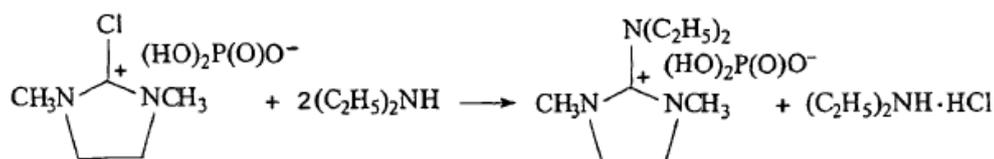
5.0 g (29.58 mmoles) de 1,3-dimetil-2,2-dicloroimidazolidina y 3.41 g de un ácido fosfórico al 85% (29.58 mmoles) se mezclan a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a 60°C. Todos los componentes

volátiles se retiran al vacío a 7 Pa y 60°C. Se obtienen 6.82 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio dihidrofosfato. El rendimiento es aproximadamente cuantitativo.

^1H RMN (referencia: TMS interno; D_2O), ppm: 2.89 s (2CH_3), 3.73 s (2CH_2), 4.78 s (OH).

^{31}P RMN (D_2O ; estándar: 85% H_3PO_4 externo), ppm: 2.4 s.

5 B) 1,3-Dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio dihidrofosfato



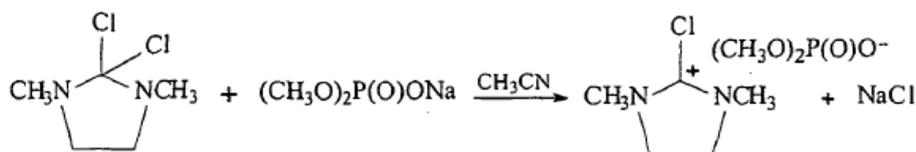
10 A 6.70 g (29.06 mmol) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio dihidrofosfato se adicionan, agitando, 4.26 g (58.24 mmol) de dietilamina y 10 ml de agua. La mezcla de reacción se agita durante 10 minutos más y la solución se extrae 9 veces con 30 ml de diclorometano. El extracto se seca con sulfato de magnesio y se destila el disolvente. El residuo se seca durante 2 horas al vacío a 7 Pa y 60°C de temperatura de baño de aceite. Se obtienen 5.58 g de 1,3-dimetil-2-dietilamino-imidazolidinio dihidrofosfato, lo que corresponde a un rendimiento de 97.6 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; D_2O), ppm: 0.97 t (2CH_3), 2.76 s (2CH_3), 3.16 q (2CH_2), 3.50 s (2CH_2), 4.73 s (OH), $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

^{31}P RMN (D_2O ; estándar: 85% H_3PO_4 externo), ppm: 2.9 s.

15 **Ejemplo 21:**

A) 1,3-Dimetil-2-cloroimidazolidinio dimetilfosfato

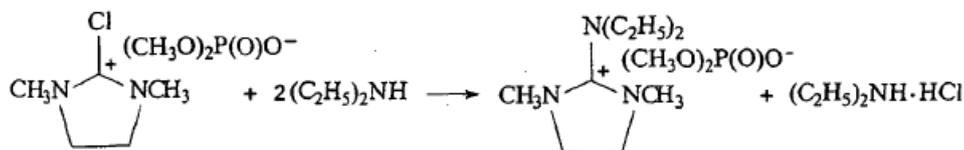


20 3.00 g (17.75 mmoles) de 1,3-dimetil-2,2-dicloroimidazolidina y 2.63 g (17.77 mmoles) de dimetilfosfato de sodio se mezclan con 20 ml de acetonitrilo y 2 ml de agua. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas a temperatura ambiente y a continuación se filtra el precipitado NaCl. El disolvente se destila y el residuo se seca durante 6 horas al vacío de 7 Pa y 70-80°C de temperatura de baño de aceite. Se obtienen 4.39 g de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio dimetilfosfato, lo que corresponde a un rendimiento de 95.6 %.

^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 3.10 s (2CH_3), 3.50 d (2OCH_3), 3.94 s (2CH_2), $^3J_{\text{H,P}} = 10.6$ Hz.

^{31}P RMN (D_2O ; estándar: 85% H_3PO_4 externo), ppm: 7.0 quin., $^3J_{\text{H,P}} = 10.5$ Hz.

25 B) 1,3-Dimetil-2-dimetilamino-imidazolidinio dimetilfosfato



30 A 2.0 g (7.73 mmoles) de 1,3-dimetil-2-cloroimidazolidinio dimetilfosfato se adicionan agitando 1.14 g (15.59 mmoles) de dietilamina y 10 ml de agua. La mezcla de reacción se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente y a continuación se adicionan 10 ml de etanol. La solución se extrae 5 veces con 30 ml de diclorometano. De la fase acuosa se destila agua. El residuo se seca durante 4 horas al vacío de 7 Pa a 70-80°C de temperatura de baño de

ES 2 426 171 T3

aceite. Se obtienen 1.85 g de 1,3-dimetil-2-dimetilamino-imidazolidinio dimetilfosfato, lo que corresponde a un rendimiento de 81 %.

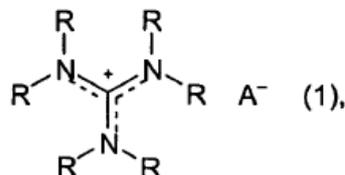
P.f.: 123-125°C.

5 ^1H RMN (referencia: TMS interno; CD_3CN), ppm: 1.10 t (2 CH_3), 2.89 s (2 CH_3), 3.30 q (2 CH_2), 3.50 d (2 OCH_3), 3.63 s (2 CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 10.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{31}P RMN (D_2O ; estándar: 85% H_3PO_4 externo), ppm: 7.0 quin., $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 10.6$ Hz.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar sales de guanidinio de la fórmula (1)



donde los sustituyentes R tiene respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

5 Hidrógeno,

Alquilo de cadena recta, o ramificado, con 1-20 átomos de C, cicloalquilo de saturado, parcial o totalmente insaturado, con 3-7 átomos de C, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C,

en donde uno o varios sustituyentes R pueden estar sustituidos parcial o totalmente por halógeno o parcialmente por CN o NO₂ y halógeno significa F, Cl, Br o I,

10 en donde hasta cuatro sustituyentes R pueden estar enlazados por pares mediante enlace sencillo o doble

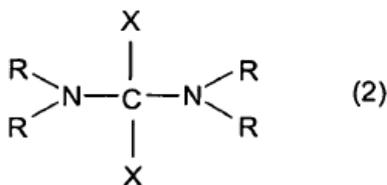
y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes de uno o varios sustituyentes R pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, y -P(R')₂=N-,

15 en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo de no sustituido o sustituido, o heterociclo no sustituido o sustituido

y

A⁻ es sulfonato, alquilo- o arilo-sulfato, hidrogenosulfato, imida, metanida, carboxilato, fosfato, fosfinato, fosfonato, borato, tiocianato, perclorato, fluorosilicato o nitrato,

20 mediante reacción de un compuesto de la fórmula (2)



donde los sustituyentes R tienen un significado indicado en el caso de la fórmula (1) y X significa F, Cl o Br,

con un compuesto de la fórmula (3)

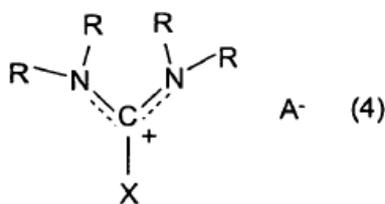
Kt⁺ A⁻ (3),

25 donde A⁻ tiene un significado indicado en el caso de la fórmula (1) y

Kt⁺ puede ser un protón, Rⁿ₃Si, catión de metal alcalino o alcalinotérreo, catión amonio, catión fosfonio o un catión del grupo 11 o 12,

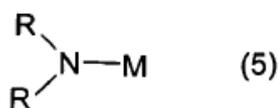
en donde Rⁿ significa respectivamente, independientemente entre sí, fenilo o un grupo alquilo, lineal o ramificado, con 1-6 átomos de C, que puede estar sustituido por fenilo,

y una reacción subsiguiente del compuesto obtenido de la fórmula (4)



en donde los sustituyentes R, X y A⁻ tienen un significado indicado en el caso de las fórmulas (1) o (2),

con compuestos de la fórmula (5)



5

en donde los sustituyentes R tienen un significado indicado en el caso de la fórmula (1) y

M significa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo.

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplean compuestos de la fórmula Kt⁺ A⁻ (3), donde Kt⁺ tiene un significado indicado en la reivindicación 1 y

10 A⁻ se selecciona del grupo

[R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(F^FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(F^FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻, [R^FC(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [(R¹O)₂P(O)O]⁻, (R¹)₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-z}R^F_z]⁻, [BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [C(CN)₃]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ y [NO₃]⁻,

15 donde los sustituyentes R^F tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

Alquilo con 1-20 átomos de C, perfluorado y de cadena recta o ramificado

Alqueno con 2-20 átomos de C, perfluorado y de cadena recta o ramificado y uno o varios enlaces dobles,

Cicloalquilo con 3-7 átomos de C, perfluorado y saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos perfluoroalquilo,

20 en donde los sustituyentes R^F pueden estar enlazados entre sí por pares mediante enlace sencillo o doble y

en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R^F, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- y -P(O)R'-, en donde R' significa alquilo, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, con 1-6 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido,

25

donde los sustituyentes R¹ tienen, respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

Alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta, o ramificado

Alqueno con 2-20 átomos de C, de cadena recta, o ramificado, y uno o varios enlaces dobles,

Alquino con 2-20 átomos de C, de cadena recta, o ramificado y uno o varios enlaces triples,

Cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C,

en donde los sustituyentes R¹ pueden estar sustituidos parcialmente con CN, NO₂ o halógeno y

Halógeno significa F, Cl, Br o I,

- 5 en donde los sustituyentes R¹ pueden estar enlazados entre sí, por pares, mediante enlace sencillo o doble y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R¹, que no están en posición α respecto de heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- o -SO₂NR'-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido, o heterociclo no sustituido o sustituido y las variables

n significa 1 a 20,

m significa 0, 1, 2 o 3,

y significa 0, 1, 2, 3 o 4 y

- 15 z significa 0, 1, 2, 3 o 4.

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** A⁻ se selecciona del grupo

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻,

[CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,

[CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,

- 20 [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,

[(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻,

[CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻,

[P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻,

[P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻,

- 25 [(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻,

[(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻,

[BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻,

[BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻,

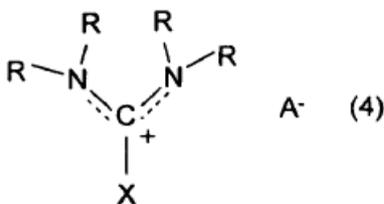
[B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻,

- 30 [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ o [NO₃]⁻.

4. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en los compuestos de dihalógeno de la fórmula (2) según la reivindicación 1 el sustituyente X significa flúor o cloro.

5. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en los compuestos de la fórmula (5) según la reivindicación 1, el sustituyente R tiene respectivamente, independientemente entre sí, el significado de hidrógeno, alquil con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, o cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C.

6. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la primera etapa del proceso se realiza en agua.
7. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la primera etapa del procesos se realiza a temperaturas de 0° a 150°C.
- 5 8. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la primera etapa del proceso se realiza en un disolvente orgánico.
9. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 y 8, **caracterizado porque** el primer paso del proceso se realiza a temperaturas de -50° a 150°C.
- 10 10. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza sin disolventes.
11. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza a una temperatura a la que al menos un componente es líquido.
12. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza en un disolvente orgánico.
- 15 13. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 y 12, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza a temperaturas de -50° a 150°C.
14. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza en agua.
- 20 15. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 y 14, **caracterizado porque** el segundo paso del proceso se realiza a temperaturas de 0° a 150°C.
16. Compuestos de la fórmula (4),



donde los sustituyentes R tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

Hidrógeno,

25 Alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta, o ramificado,

Cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C,

en donde uno o varios sustituyentes R pueden estar sustituidos parcial o completamente con halógeno o parcialmente con CN o NO₂ y halógeno significa F, Cl, Br o I,

30 en donde hasta cuatro sustituyentes R pueden estar enlazados entre sí por pares mediante enlace sencillo o doble y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes de uno o varios sustituyentes R pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, y -P(R')₂=N-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido,

35

X significa F, Cl o Br

con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R sean hidrógeno y

A⁻ se selecciona del grupo

5 $[R^1OSO_3]^-$, $[R^1SO_3]^-$, $[R^F SO_3]^-$, $[(F SO_2)_2 N]^-$, $[(R^F SO_2)(R^F CO)N]^-$, $[(R^F SO_2)_3 C]^-$, $[(F SO_2)_3 C]^-$, $[R^1 CH_2 C(O)O]^-$, $[P(C_n F_{2n+1} m H_m)_y F_{6-y}]^-$, $[P(C_6 F_5)_y F_{6-y}]^-$, $[(R^1 O)_2 P(O)O]^-$, $[R^1 P(O)O]^-$, $[R^1 P(O)O_2]^{2-}$, $[R^F P(O)O]^-$, $[R^F P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_{4-z} R^F_z]^-$, $[BF_{4-z}(CN)_z]^-$, $[B(C_6 F_5)_4]^-$, $[B(OR^1)_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[(CN_3)C]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[SiF_6]^{2-}$ y $[SCN]^-$, en donde se exceptúa $[CF_3 SO_3]^-$ y

donde los sustituyentes R^F tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

perfluorado y alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado,

10 alqueno con 2-20 átomos de C, perfluorado y de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces dobles, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, perfluorado y saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos perfluoroalquilo,

15 en donde los sustituyentes R^F pueden estar sustituidos entre sí, por pares, mediante enlace sencillo o doble y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R^F, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- y -P(O)R'-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido,

donde los sustituyentes R¹ tienen respectivamente, independientemente entre sí, el significado de

alquilo con 1-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado,

alqueno con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces dobles,

20 alquino con 2-20 átomos de C, de cadena recta o ramificado, y uno o varios enlaces triples,

cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado, parcial o totalmente insaturado, el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C,

en donde los sustituyentes R¹ pueden estar sustituidos parcialmente con CN, NO₂ o halógeno y

halógeno significa F, Cl, Br o I,

25 en donde los sustituyentes R¹ pueden estar enlazados entre sí, por pares, mediante enlace sencillo o doble y en donde un átomo de carbono o dos átomos de carbono no adyacentes del sustituyente R¹, que no están en posición α respecto del heteroátomo, pueden estar reemplazados por átomos y/o agrupaciones de átomos, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- o -SO₂NR'-, en donde R' significa alquilo con 1-6 átomos de C, no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, saturado o parcialmente insaturado, fenilo no sustituido o sustituido o heterociclo no sustituido o sustituido y las variables

n significa 1 a 20,

m significa 0, 1, 2 o 3,

y significa 1, 2, 3 o 4 y

35 z significa 1, 2, 3 o 4.

17. Compuestos según la reivindicación 16, **caracterizado porque** los sustituyentes R significan hidrógeno o un grupo alquilo de cadena recta o ramificado con 1-12 átomos de C,

40 con la condición de que no todos los cuatro sustituyentes R signifiquen hidrógeno o al menos dos sustituyentes R estén enlazados entre sí mediante enlace sencillo o doble, de modo que se genera un catión monocíclico y el contra anión A⁻ se selecciona del grupo

$[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[C(CN)_3]^-$,

- $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{C}_5\text{H}_{17}\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$,
 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}]^-$,
 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^-$, $[\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9\text{F}_3)]^-$, $[\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^-$,
5 $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_4\text{H})(\text{CF}_3)_2\text{F}_3]^-$, $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{F}_3]^-$, $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)_2\text{F}_3]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_3]^-$,
 $[\text{P}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{F}_3]^-$, $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_4]^-$, $[(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_4]^-$,
 $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{CF}_3\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$,
 $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$, $[\text{BF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$,
10 $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,
 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$,
 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{SiF}_6]^-$ o $[\text{SCN}]^-$.