(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
14 janvier 2021 (14.01.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/005508 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 303/02 (2006.01) *C07C 303/44* (2006.01)
C07C 309/80 (2006.01) *C07C 309/05* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2020/056380

(22) Date de dépôt international :
07 juillet 2020 (07.07.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1907726 10 juillet 2019 (10.07.2019) FR

(71) Déposants : **SCE FRANCE** [FR/FR] ; Allée le Corbusier, 64170 Lacq (FR). **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **KOŽELJ, Matjaž** ; 6Bis Avenue de Lons, 64140 Billère (FR). **PAILLET, Sabrina** ; 3 rue Maurice Coustau, 64230 Lescar (FR). **ZAGHIB, Karim** ; 2006, rue Marcelle Ferron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*
— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

WO 2021/005508 A1

(54) **Title:** METHODS FOR PRODUCING TRIS(HALOSULPHONYL)METHANE OR SALTS OF SAME

(54) **Titre :** PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE TRIS(HALOSULFONYL)MÉTHANE OU DE SES SELS

(57) **Abstract:** A method for producing tris(halosulphonyl)methane or salts of same is proposed. The method comprises reacting methanetrisulphonic acid or salts of same with an anhydride-forming agent in basic or neutral conditions, thus producing a mixed anhydride of substituted sulphonic acid, which can then be reacted with a halogenating agent in order to produce tris(halosulphonyl)methane or salts of same.

(57) **Abrégé :** Un procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels est proposé. Le procédé comprend la réaction d'acide méthanetrisulfonique ou de ses sels avec un agent de formation d'anhydride dans des conditions basiques ou neutres, permettant ainsi de produire un anhydride mixte d'acide sulfonique substitué, lequel peut être par la suite mis à réagir avec un agent halogénant pour produire le tris(halosulfonyl)méthane ou ses sels.

PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE TRIS(HALOSULFONYL)MÉTHANE OU DE SES SELS

RÉFÉRENCE CROISÉE AUX APPLICATIONS CONNEXES

Cette demande revendique la priorité, en vertu de 35 U.S.C. § 119 (e), de la demande française n ° de série FR 1907726, déposée le 10 juillet 2019. Tous les documents ci-dessus sont ici incorporés par référence dans leur totalité.

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention porte sur des procédés de production de dérivés d'acide méthanetrisulfonique. Plus spécifiquement, la présente invention se rapporte à des procédés de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels.

ARRIÈRE-PLAN DE L'INVENTION

[0002] Certains sels organiques de tris(fluorosulfonyl) méthane, en raison de leurs propriétés uniques, ont été proposés comme liquides ioniques et cristaux plastiques.

[0003] Cependant, il y a seulement un procédé connu pour la préparation de tels sels, lequel comprend la réaction de SF_4 extrêmement dangereux et très coûteux avec de l'acide méthanetrisulfonique dans un récipient sous pression. Plusieurs sels inorganiques et organiques de cet acide ont été préparés. Malheureusement, étant donné que SF_4 est un gaz très toxique, son utilisation est très limitée. En fait, il est pour la plupart utilisé seulement pour la production d'autres composés fluorants. Également, sa production est reliée à des opérations dangereuses et le facteur le plus limitant est son prix élevé, le rendant approprié pour la plupart pour la préparation de produits ayant une très haute valeur ajoutée.

[0004] L'acide méthanetrisulfonique a été préparé par la sulfonation de divers composés organiques avec de l'oléum. Cependant, le meilleur procédé semble être la sulfonation de dérivés d'acide acétique, laquelle a été développée à une échelle industrielle. La purification de l'acide peut être obtenue par transformation de celui-ci en un sel de potassium, en faisant suivre par une recristallisation. Par la suite, le sel de potassium pur peut être traité par du chlorure de baryum (qui est très soluble) de façon à produire du triméthanesulfonate de baryum (lequel est moins soluble que le sel de potassium). L'acide méthanetrisulfonique peut ensuite être libéré avec de l'acide sulfurique ; cependant, lors de l'utilisation de ce procédé, l'acide produit contient de l'acide sulfurique restant.

[0005] Habituellement les fluorures de sulfonyle sont préparés par de nombreux procédés standards tels que décrits dans de nombreuses publications et manuels. De plus, plusieurs composés ont été préparés par des fluorures de soufre. Cependant, il semble que tous ces procédés ne parviennent pas à produire du tris(fluorosulfonyl)méthane.

[0006] Par conséquent, il est hautement souhaitable de développer un procédé pour la production de dérivés de tris(fluorosulfonyl)méthane, qui comprendrait des réactifs moins dangereux. Il est souhaitable également que les réactifs puissent être régénérés.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0007] Conformément à la présente invention, il est proposé :

1. Un procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou d'un sel de celui-ci, comprenant les étapes consistant à :

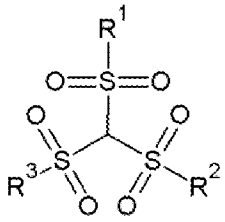
    a) se procurer de l'acide méthanetrisulfonique ou un sel de celui-ci ;

    b) faire réagir l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci avec un agent de formation d'anhydride dans des conditions basiques ou neutres pour produire un anhydride mixte ;

    c) halogéner l'anhydride mixte pour produire du tris(halosulfonyl)méthane ; et

    d) facultativement, faire réagir le tris(halosulfonyl)méthane avec une base pour produire un sel du tris(halosulfonyl)méthane,

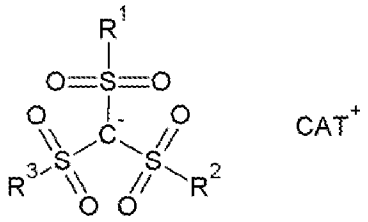
    dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est représenté par la formule générale (I) :



(I),

    dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, et

    le sel du tris(halosulfonyl)méthane a la formule (II) suivante :



(II),

    dans laquelle R^1, R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus et CAT^+ représente un cation organique ou inorganique.

2. Le procédé selon le point 1, dans lequel CAT^+ représente Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} ou un cation organique.

3. Le procédé selon l'un des points 1 ou 2, dans lequel pour les deux formules (I) et (II), chacun de R^1, R^2 et R^3 représente F ou Cl, de façon davantage préférée F.

4. Le procédé selon l'un quelconque des points 1 à 3, dans lequel l'étape a) comprend les étapes de :

    a1) synthèse de l'acide méthanetrisulfonique et

    a2) purification de l'acide méthanetrisulfonique,

    a3) facultativement, préparation du sel d'acide méthanetrisulfonique.

5. Le procédé selon le point 4, dans lequel l'étape a1 comprend la sulfonation d'un composé organique contenant un ou des groupes acétyle avec de l'oléum ou une autre source de SO_3, tout d'abord à une basse température (telle qu'au-dessous de 5°C), puis à une température supérieure pour obtenir un

mélange d'acide méthanetrisulfonique, d'acide sulfurique, d'acide méthionique et d'autres produits secondaires.

6. Le procédé selon l'un des points 4 ou 5, dans lequel l'étape a2) comprend la préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique et l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions acide pour produire l'acide méthanetrisulfonique.

7. Le procédé selon le point 6, dans lequel, dans l'étape a2) :

   i. le mélange réactionnel est neutralisé par une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

   ii. recristallisation du sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

   iii. une solution du sel est ensuite préparée et amenée à passer à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique.

8. Le procédé selon le point 7, dans lequel la base dans l'étape i) est une base amine tertiaire, de préférence la pyridine, ou de préférence une base potassique, telle que l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou l'hydrogéno carbonate de potassium.

9. Le procédé selon l'un des points 7 ou 8, dans lequel, pendant l'étape ii), le sel précipité est recristallisé dans de l'eau chaude.

10. Le procédé selon l'un quelconque des points 7 à 9, dans lequel l'échange d'ions est effectué sur une solution aqueuse.

11. Le procédé selon l'un quelconque des points 7 à 10, dans lequel le sel précipité est soluble dans des solvants organiques, et un solvant organique est utilisé pendant l'échange d'ions.

12. Le procédé selon l'un quelconque des points 7 à 11, dans lequel la colonne échangeuse d'ions utilisée dans l'étape ii) est l'Amberlite™ (par exemple l'Amberlite™ IR120) ou le Dowex™.

13. Le procédé selon l'un quelconque des points 7 à 12, dans lequel, dans l'étape a2), l'acide méthanetrisulfonique est isolé sous la forme de son sel, de préférence son sel de pyridine.

14. Le procédé selon l'un quelconque des points 4 à 13, dans lequel, dans les cas où un sel d'acide méthanetrisulfonique est désiré, et l'étape a2) produit de l'acide méthanetrisulfonique, un sel d'acide méthanetrisulfonique est produit dans l'étape a3) par réaction de l'acide méthanetrisulfonique avec une base.

15. Le procédé selon l'un quelconque des points 1 à 14, dans lequel, pendant l'étape b, l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci est transformé en un anhydride mixte d'acide sulfonique substitué par réaction avec un agent de formation d'anhydride fort en présence d'une base organique, permettant ainsi de produire un anhydride mixte de formule (I) ci-dessus dans laquelle chacun de R^1, R^2 et R^3 représente un groupe -O-R^4, R^4 étant un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent de formation d'anhydride utilisé dans la réaction, et R^4 étant de préférence un bon groupe partant, de préférence l'un des meilleurs groupes partants en chimie organique.

16. Le procédé selon le point 15, dans lequel l'agent de formation d'anhydride est un agent acylant, un agent sulfonylant, un agent sulfinylant, un agent phosphanylant ou un agent phosphorylant, de préférence un agent sulfonylant.

17. Le procédé selon le point 16, dans lequel R^4 représente un groupe acyle, un groupe sulfinyle, un groupe sulfonyle, un groupe sulfanyle, un groupe phosphanyle ou un groupe phosphoryle, de préférence un groupe sulfonyle.

18. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe acyle est un groupe de formule $-C(=O)R^5$, dans laquelle R^5 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent acylant utilisé dans la réaction.

19. Le procédé selon le point 18, dans lequel R^5 est un atome d'halogène, alkyle perfluoré, aryle perfluoré ou hétéroaryle perfluoré. De préférence, R^5 est un atome d'halogène (de préférence F) ou un alkyle perfluoré.

20. Le procédé selon l'un des points 18 ou 19, dans lequel l'agent acylant est choisi parmi : les isocyanates d'acyle, les halogénures carboxyliques, les anhydrides carboxyliques, les dihalogénures de carbonyle, les halogénures d'oxalyle et leurs mélanges, de préférence le fluorure de trifluoroacétyle (R^5 est CF_3), le chlorure de trifluoroacétyle (R^5 est CF_3), le difluorure de carbonyle (R^5 est F), le fluorure d'oxalyle (R^5 est F) et leurs mélanges.

21. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe sulfinyle est un groupe de formule $-S(=O)-R^6$, dans laquelle R^6 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfinylant utilisé dans la réaction.

22. Le procédé selon le point 21, dans lequel R^6 est un atome d'halogène, de préférence F.

23. Le procédé selon l'un des points 21 ou 22, dans lequel l'agent sulfinylant est l'halogénure de thionyle, tel que le fluorure de thionyle $S(=O)F_2$ (R^6 est F).

24. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe sulfonyle est un groupe de formule $-S(=O)_2-R^7$, dans laquelle R^7 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfonylant utilisé dans la réaction.

25. Le procédé selon le point 24, dans lequel R^7 est un atome d'halogène ou un alkyle en C_{1-24} ramifié ou linéaire, perfluoré.

26. Le procédé selon l'un des points 24 ou 25, dans lequel l'agent sulfonylant est choisi parmi les halogénures sulfoniques, les anhydrides sulfoniques, les isocyanates de sulfonyle, les fluorures d'acides inorganiques et leurs mélanges.

27. Le procédé selon l'un quelconque des points 24 à 26, dans lequel l'agent sulfonylant est choisi parmi le fluorure de sulfuryle (R^7 est F), le chlorure fluorure de sulfuryle (R^7 est F), l'anhydride de fluorosulfonyle (R^7 est F), les anhydrides d'alcanesulfonyle (R^7 est F), les halogénures d'alcanesulfonyle (R^7 est alkyle), les anhydrides d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les halogénures d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les anhydrides de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les fluorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les chlorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle) et leurs mélanges.

28. Le procédé selon l'un quelconque des points 24 à 27, dans lequel l'agent sulfonylant est le chlorure de méthane sulfonyle (R^7 est F), l'anhydride de méthane sulfonyle (R^7 est méthyle), le chlorure de toluène sulfonyle (R^7 est toluène), l'anhydride de toluène sulfonyle (R^7 est le toluène), l'anhydride triflique (R^7 est CF_3), le fluorure triflique (R^7 est CF_3) ou le chlorure triflique (R^7 est CF_3).

29. Le procédé selon l'un quelconque des points 24 à 28, dans lequel l'agent sulfonylant est l'anhydride triflique (R^7 est CF_3).

30. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe sulfanyle est un groupe de formule $-S(R^8)_3$ dans laquelle R^8 sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfanylant utilisé dans la réaction.

31. Le procédé selon le point 30, dans lequel R^8 est un atome d'halogène, de préférence F.

32. Le procédé selon l'un des points 30 ou 31, dans lequel l'agent sulfanylant est un tétrahalogénure de soufre, tel que le tétrafluorure de soufre (R^8 est F).

33. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe phosphanyle est un groupe de formule $-O-P-(R^9)_n$, dans laquelle n est 2 ou 4 et dans laquelle R^9 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphanylant utilisé dans la réaction.

34. Le procédé selon le point 33, dans lequel R^9 est un atome d'halogène, de préférence F.

35. Le procédé selon l'un des points 33 ou 34, dans lequel phosphanylant est choisi parmi les pentahalogénures de phosphore, tels que le pentafluorure de phosphore PF_5 (n est 4 et R^9 est F), et les trihalogénures de phosphore, tels que le trifluorure de phosphore PF_3 et le trichlorure de phosphore (n est 2 et R^9 est F ou Cl), et leurs mélanges.

36. Le procédé selon le point 17, dans lequel le groupe phosphoryle est un groupe de formule $-P(=O)-(R^{10})_2$, dans laquelle les R^{10} sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphorylant utilisé dans la réaction.

37. Le procédé selon le point 36, dans lequel R^{10} est un atome d'halogène, de préférence F.

38. Le procédé selon l'un des points 36 ou 37, dans lequel l'agent phosphorylant est un halogénure de phosphoryle, tel que le fluorure de phosphoryle $P(=O)F_3$ (R^{10} est F).

39. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 38, dans lequel la réaction de l'étape b est accomplie en présence d'un solvant organique non réactif ou sans dilution, c'est-à-dire sans utilisation d'un solvant, par exemple dans des cas où l'agent de formation d'anhydride est liquide et est utilisé en excès.

40. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 39, dans lequel un sel organique d'acide méthanetrisulfonique est utilisé dans l'étape b).

41. Le procédé selon le point 40, dans lequel le sel organique d'acide méthanetrisulfonique a été préparé à l'aide d'amines tertiaires.

42. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 41, dans lequel la réaction de l'étape b a lieu dans des conditions basiques.

43. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 42, dans lequel un catalyseur base organique qui favorise la réaction de l'étape b est ajouté, par exemple les dérivés de pyridine comme la diméthylaminopyridine, la pyrrolidinopyridine et les guanidinopyridines ; les dérivés d'imidazole ; l'oxyde de triphénylphosphine ; la guanidine ; la tripropylamine ; et les bases amidines.

44. Le procédé selon le point 43, dans lequel le catalyseur base organique est la diméthylaminopyridine, la pyrolidinopyridine, la tripropylamine ou un mélange de celles-ci.

45. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 44, dans lequel un récipient sous pression est utilisé pendant l'étape b.

46. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 45, dans lequel l'étape de réaction b est effectuée par mélange de l'acide méthanetrisulfonique ou de son sel avec l'agent de formation d'anhydride pendant aussi longtemps que nécessaire pour produire l'anhydride mixte.

47. Le procédé selon l'un quelconque des points 15 à 46, dans lequel le mélange prend entre environ 5 heures et environ 6 jours, de façon davantage préférée entre environ 16 heures et environ 5 jours.

48. Le procédé selon l'un quelconque des points 1 à 47, dans lequel, pendant l'étape c, l'anhydride mixte est mis à réagir avec un agent halogénant pour produire le tris(halosulfonyl)méthane.

49. Le procédé selon le point 48, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est le tris(fluorosulfonyl)méthane (à savoir un composé de formule (I) dans laquelle chacun de R^1, R^2 et R^3 représente un atome de fluor).

50. Le procédé selon l'un des points 48 ou 49, dans lequel l'agent hlogénant est un agent fluorant.

51. Le procédé selon le point 50, dans lequel l'agent fluorant est choisi parmi le fluorure d'hydrogène et ses sels, de préférence d'ammonium, ammonium substitué, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, calcium, strontium, baryum, zinc, antimoine et arsenic ; les fluorures d'aluminium, les fluorures de potassium (tels que KF et KH_2F), et les hydrogéno difluorures de potassium (tels que KF et KHF_2) ; les fluorures inorganiques et organiques complexes comme les hexafluorophosphates, les hexafluorosilicates, les hexafluoroaluminates et les tétrafluoroborates ; les polyhydrogénofluorures ; les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, comme les polyhydrogénofluorures de pyridinium et de triéthylammonium, et les complexes liquides d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tels que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$), Pyr×xHF ; les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, tels que PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2 et FCOCOF, organiques et inorganiques ; le tétrafluorure de soufre et ses dérivés organiques, comme DAST, le trifluorure de diéthylaminosoufre et le trifluorure de morpholinosoufre ; le fluorure cyanurique, le fluorure d'acétyle ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de trifluoroacétyle ; le fluorure de méthanesulfonyle ; le fluorure triflique ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de benzènesulfonyle ; le fluorure de toluènesufonyle ; et leurs mélanges.

52. Le procédé selon l'un des points 50 ou 51, dans lequel l'agent fluorant est choisi parmi les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, les fluorures inorganiques et organiques réactifs et les polyhydrogénofluorures.

53. Le procédé selon l'un quelconque des points 50 à 52, dans lequel l'agent fluorant est un complexe liquide d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tel que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$) et Pyr×xHF.

54. Le procédé selon l'un quelconque des points 50 à 53, dans lequel l'agent fluorant est $Et_3N{\times}3HF$ dans lequel KHF_2 est facultativement mis en suspension.

55. Le procédé selon l'un quelconque des points 48 à 54, dans lequel l'anhydride mixte est halogéné par un mélange de celui-ci avec l'agent halogénant pendant un laps de temps aussi longtemps que nécessaire pour halogéner l'anhydride mixte.

56. Le procédé selon le point 55, dans lequel le mélange prend entre environ 2 heures et environ 20 jours, de façon davantage préférée entre environ 4 heures et environ 16 heures.

57. Le procédé selon l'un quelconque des points 1 à 56, dans lequel l'étape facultative d est effectuée.

58. Le procédé selon le point 57, dans lequel, pendant l'étape d, le dérivé halogéné est isolé sous la forme d'un acide libre ou sous la forme d'un sel organique ou inorganique.

59. Le procédé selon le point 58, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est un composé fortement acide (par exemple, tris(fluorosulfonyl)méthane), qui est neutralisé pendant l'étape d par une base inorganique ou organique pour produire le sel organique ou inorganique.

60. Le procédé selon le point 59, dans lequel le mélange réactionnel obtenu après halogénation est neutralisé ou rendu légèrement alcalin pour assurer que tous les acides sont dans leur forme anionique, après quoi la séparation d'anions est réalisée par l'addition de la base organique, ce qui conduit à la précipitation d'un sel organique hydrophobe comprenant un cation organique provenant de la base organique et un anion hydrophobe provenant du tris(halosulfonyl)méthane.

61. Le procédé selon le point 60, dans lequel le sel organique hydrophobe est ensuite isolé par filtration ou par extraction par un solvant organique non miscible à l'eau.

62. Le procédé selon l'un quelconque des points 59 à 61, dans lequel la base organique est choisie parmi les sels de monoalkylammonium, de dialkylammonium, de trialkylammonium, de tétraalkylammonium (de préférence le bromure de tétrabutylammonium), les sels de tétraalkylphosphonium et leurs mélanges.

63. Le procédé selon l'un quelconque des points 59 à 62, dans lequel un sel d'ammonium quaternaire immobilisé sur résine - résine échangeuse d'anions de est utilisé.

64. Le procédé selon l'un quelconque des points 59 à 63, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est isolé sous la forme d'un sel organique hydrophobe.

65. Le procédé selon le point 64, dans lequel le sel organique hydrophobe est sous la forme d'un tris(halosulfonyl)méthide.

66. Le procédé selon le point 65, dans lequel le sel organique hydrophobe comprend en outre un sel organique de l'anion de l'agent de formation d'anhydride.

67. Le procédé selon l'un des points 64 ou 65, dans lequel le bromure de tétrabutylammonium est utilisé comme base organique, et le sel organique hydrophobe résultant comprend le tris(halosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium, de préférence le tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium.

68. Le procédé selon le point 67, dans lequel le sel organique hydrophobe comprend en outre le triflate de tétrabutyl ammonium.

69. Le procédé selon l'un quelconque des points 64 à 68, dans lequel le sel organique hydrophobe est encore mis à réagir avec une base métallique appropriée pour produire un sel inorganique.

70. Le procédé selon le point 69, dans lequel la base métallique est choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoxydes, les amides substitués, les alkyl métaux et les réactifs de Grignard.

71. Le procédé selon l'un des points 69 ou 70, dans lequel le sel organique hydrophobe est mélangé avec une solution d'au moins 1 équivalent de la base métallique, de préférence une base alcaline ou alcalino-terreuse, de façon davantage préférée LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ou un alcoxyde de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al ou Zn.

72. Le procédé selon l'un quelconque des points 58 à 71, dans lequel le sel organique ou inorganique est purifié à l'aide d'une cristallisation et tout procédé d'extraction sélective approprié.

73. Le procédé selon l'un quelconque des points 64 à 68, dans lequel le sel organique hydrophobe est dissous dans de l'acide sulfurique concentré froid, puis les composés volatils, retirés par distillation à pression diminuée, après quoi le distillat est directement fractionné pour obtenir l'acide pur.

74. Le procédé selon le point 73, dans lequel un sel organique hydrophobe comprend non seulement le sel organique hydrophobe tris(halosulfonyl)méthide, mais encore un sel organique hydrophobe comprenant l'anion de l'agent de formation d'anhydride (de préférence les anions triflate), de telle sorte que du tris(halosulfonyl)méthane est un produit, alors qu'un acide de l'agent de formation d'anhydride (de préférence l'acide triflique) est un produit secondaire du produit ci-dessus.

75. Le procédé selon le point 74, dans lequel l'acide de l'agent de formation d'anhydride (de préférence l'acide triflique) est ensuite transformé en un anhydride (de préférence l'anhydride triflique).

76. Le procédé de purification d'acide méthanetrisulfonique brut, comprenant les étapes de :

    a) neutraliser l'acide méthanetrisulfonique brut avec une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

    b) recristalliser le sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

    c) faire passer une solution du sel recristallisé à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique purifié.

77. Le procédé selon le point 76, dans lequel le procédé est tel que défini à l'étape a2 conformément à l'un quelconque des points 4 à 13.

78. Le procédé selon l'un des points 76 ou 77, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de synthèse de l'acide méthanetrisulfonique pour produire le mélange d'acide méthanetrisulfonique.

79. Le procédé selon l'un quelconque des points 76 à 78, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique avec l'acide méthanetrisulfonique purifié.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

[0008] Dans un premier aspect de l'invention, il est proposé un procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels.

[0009] Les présents inventeurs ont découvert que l'acide méthanetrisulfonique ou ses sels peuvent être transformés en un anhydride mixte réactif par réaction de l'acide méthanetrisulfonique avec un agent de formation d'anhydride fort dans des conditions basiques ou neutres ; les inventeurs ont également découvert que l'anhydride mixte réactif peut ensuite être halogéné pour former un dérivé halogéné d'acide méthanetrisulfonique.

Le procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels

[0010] Dans un premier aspect de l'invention, un procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou d'un sel de celui-ci est proposé. Le procédé de la présente invention comprend les étapes consistant à :

a) se procurer de l'acide méthanetrisulfonique ou un sel de celui-ci ;

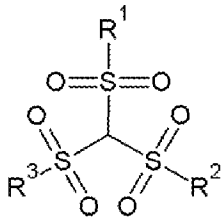
b) faire réagir l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci avec un agent de formation d'anhydride dans des conditions basiques ou neutres pour produire un anhydride mixte ;

c) halogéner l'anhydride mixte pour produire du tris(halosulfonyl)méthane ; et

d) facultativement, faire réagir le tris(halosulfonyl)méthane avec une base pour produire un sel du tris(halosulfonyl)méthane.

Tris(halosulfonyl)méthane ou ses sels

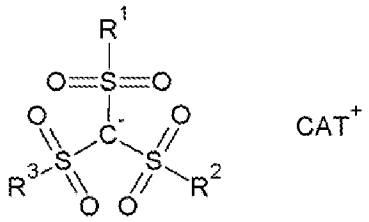
[0011] Le tris(halosulfonyl)méthane produit par le procédé de l'invention peut être représenté par la formule générale (I) :



(I),

dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène.

[0012] Pour une plus grande clarté, les sels du tris(halosulfonyl)méthane produits par le procédé de l'invention ont la formule suivante (II) :



(II),

dans laquelle R^1, R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus et CAT^+ représente un cation organique ou inorganique.

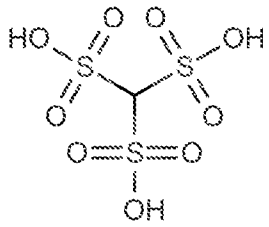
[0013] De tels sels peuvent être appelés sels de tris(halosulfonyl)méthide.

[0014] Dans des modes de réalisation préférés, CAT^+ représente Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} ou un cation organique. Il va de soi que l'homme du métier comprendra que, lorsque le cation et l'anion du sel ont des valences différentes, ils seront présents en nombres différents pour équilibrer la charge électrique du composé (par exemple deux anions tels que ci-dessus avec un cation bivalent).

[0015] Dans des modes de réalisation préférés des deux formules (I) et (II), chacun de R^1, R^2 et R^3 représente F ou Cl, de façon davantage préférée F.

Étape a) Se procurer de l'acide méthanetrisulfonique ou un sel de celui-ci

[0016] Comme noté ci-dessus, la première étape consiste à se procurer de l'acide méthanetrisulfonique ou un sel de celui-ci. L'acide méthanetrisulfonique est de la formule (III) :



(III),

[0017] Comme on peut le voir, l'acide méthanetrisulfonique de formule (III) est de structure similaire à la formule générale (I), excepté que R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment OH au lieu d'un atome d'halogène.

[0018] De façon similaire, les sels d'acide méthanetrisulfonique sont également de la formule (I) ci-dessus, dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment O-(cat)+, où (cat)+ représente un cation organique ou inorganique.

[0019] L'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci peut être fourni à l'aide de n'importe quelle méthode connue dans la technique.

[0020] Dans des modes de réalisation, l'étape a) comprend les étapes consistant à :

a1) synthétiser l'acide méthanetrisulfonique et

a2) purifier l'acide méthanetrisulfonique,

a3) facultativement, préparer le sel d'acide méthanetrisulfonique.

Étape a1)

[0021] L'homme du métier comprendrait qu'indépendamment des procédés préférés décrits ci-dessous, l'acide méthanetrisulfonique peut être obtenu à l'aide d'une diversité de procédés et d'étapes.

[0022] L'un des procédés de synthèse de l'acide méthanetrisulfonique est décrit dans US 2 333 701, incorporé ici par référence. En quelques mots, ce procédé comprend la sulfonation d'un composé organique contenant un ou des groupes acétyle par de l'oléum ou une autre source de SO_3, tout d'abord à une basse température (telle qu'au-dessous de 5°C), puis à des températures supérieures de façon à obtenir un mélange d'acide méthanetrisulfonique, d'acide sulfurique, d'acide méthionique et d'autres produits secondaires.

[0023] Dans des modes de réalisation préférés, le composé organique contenant le groupe acétyle est l'acide acétique, l'anhydride acétique ou l'acétone.

[0024] Le composé organique contenant le groupe acétyle peut être ajouté au mélange contenant la source de SO_3 (par exemple l'oléum) et être chauffé graduellement par étapes ou tout d'un coup. Par exemple, la moitié du composé organique contenant le groupe acétyle (par exemple l'anhydride acétique) peut être ajoutée à l'oléum et la température, être ensuite élevée graduellement jusqu'à 75°C. L'autre moitié de composé organique peut ensuite être ajoutée, et la température, élevée jusqu'à 95°C. Comme autre exemple, le composé organique contenant le groupe acétyle (par exemple l'acétone) peut entièrement être ajouté à l'oléum, et le mélange peut être graduellement chauffé jusqu'à 75°C.

[0025] Des sources de SO_3 pourraient être n'importe quel composé chimique qui génère du trioxyde de soufre dans les conditions réactionnelles utilisées. Dans des modes de réalisation, ces composés sont choisis parmi les réactifs suivants : SO_3 (trioxyde de soufre lui-même), comprenant ses oligomères et polymères ; H_2SO_4 (acide

sulfurique) ; $H_2S_2O_7$ (acide disulfurique), ainsi que d'autres acides polysulfuriques et leurs sels ; $ClSO_3H$ (acide chlorosulfonique) et ses sels ; FSO_3H (acide fluorosulfonique) et ses sels ; un complexe SO_3-ammoniac, tel que l'acide sulfamique ; les complexes de trioxyde de soufre avec des amines organiques telles que la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, les pyrrolidines N-alkyl substituées, les morpholines, la pyridine, la picoline, la lutidine, la quinoléine, la *N,N*-diméthylaniline et autres amines ; les complexes de trioxyde de soufre avec d'autres composés organiques comme le dioxane, le thioxane et le diméthylformamide ; et les sulfates d'acyle qui sont générés par l'introduction de SO_3 dans des acides carboxyliques secs, par exemple le sulfate d'acétyle (CH_3COOSO_3H).

Étape a2)

[0026] L'étape suivante est la séparation d'impuretés à partir de l'acide méthanetrisulfonique désiré.

[0027] Dans des modes de réalisation préférés, l'étape a2) comprend la préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique et l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions acide pour produire l'acide méthanetrisulfonique.

[0028] Dans des modes de réalisation davantage préférés, à l'étape a2) :

i. le mélange réactionnel est neutralisé par une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

ii. recristallisation du sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

iii. une solution du sel est ensuite préparée et amenée à passer à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique.

[0029] La base utilisée dans l'étape i) peut être n'importe quelle base qui provoquera la précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique. Dans des modes de réalisation, la base de l'étape i) est :

- une base amine tertiaire, telle que celles décrites en regard de l'étape a3) ci-dessous, de préférence la pyridine, ou
- de préférence une base potassique, telle que l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou l'hydrogéno carbonate de potassium, qui provoquent une précipitation d'un sel tripotassique d'acide méthanetrisulfonique en tant que monohydrate.

[0030] Pendant l'étape ii), le sel précipité est recristallisé. Si le sel tripotassique ci-dessus est utilisé, il est, de préférence, recristallisé dans l'eau chaude, ce qui produit un sel de potassium de pureté élevée d'acide méthanetrisulfonique sous la forme d'aiguilles incolores.

[0031] Pour la colonne échangeuse d'ions utilisée dans l'étape iii), un nombre de résines disponibles dans le commerce pourraient être utilisées comme l'Amberlite™ (par exemple Amberlite™ IR120) et Dowex™ ; cependant, la résine échangeuse d'ions devrait être fortement acide.

[0032] Si le sel tripotassique ci-dessus est utilisé, un échange d'ions est le plus commodément effectué sur une solution aqueuse étant donné que la solubilité du méthanetrisulfonate de potassium est négligeable dans les solvants organiques. Cependant, si d'autres sels d'acide méthanetrisulfonique sont utilisés et que leur solubilité est satisfaisante dans des solvants organiques, ces solvants peuvent également être utilisés.

[0033] Dans d'autres modes de réalisation de l'étape a2), l'acide méthanetrisulfonique peut être isolé sous la forme de son sel. Ceci pourrait être effectué par n'importe quelles méthodes d'isolement connues, par exemple, une recristallisation, une extraction ou n'importe quelle autre méthode d'isolement connue dans la technique.

[0034] Par exemple, le mélange réactionnel provenant de la réaction de sulfonation (à savoir l'addition de groupes SO_3) de l'étape a1) peut être dilué avec de l'eau et neutralisé par un excès d'une base. Dans des modes de réalisation préférés, la base est une base amine tertiaire, telle que celles décrites ci-dessous en regard de l'étape a3), de préférence la pyridine, ou une base potassique, telle que l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou l'hydrogéno carbonate de potassium. Après évaporation et séchage dans un vide, le solide cireux peut être extrait plusieurs fois avec de l'acétonitrile contenant de l'isopropanol. Un solide blanc reste, lequel est composé pour la plupart de méthanetrisulfonate de tripyridinium (si la pyridine est utilisée comme base) ; dans des extraits, pour la plupart les sels de pyridinium d'autres acides peuvent être identifiés.

Étape a3)

[0035] Il apparaîtra clairement à la lecture de l'exposé ci-dessus que, dans certains modes de réalisation, l'étape a2) conduit à de l'acide méthanetrisulfonique, alors que, dans d'autres modes de réalisation, elle conduit à un sel d'acide méthanetrisulfonique.

[0036] Dans les cas où un sel d'acide méthanetrisulfonique est désiré, et que l'étape a2) produit de l'acide méthanetrisulfonique, un sel d'acide méthanetrisulfonique peut être obtenu à l'étape a3) par réaction de l'acide méthanetrisulfonique avec une base comme cela est bien connu dans la technique.

[0037] Comme mentionné préalablement, les sels d'acide méthanetrisulfonique peuvent être représentés par la formule générale ci-dessus (I), dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment O-(cat)+, où (cat)+ représente un cation organique ou inorganique.

[0038] Par exemple, des sels d'acide méthanetrisulfonique pourraient être obtenus par la neutralisation de l'acide méthanetrisulfonique libre avec une base, de préférence une base organique, qui donne un sel organique où (cat)+ représente un cation organique.

[0039] Naturellement, dans des modes de réalisation préférés, un sel organique d'acide méthanetrisulfonique est fourni. Dans des modes de réalisation encore plus préférés, ledit sel organique d'acide méthanetrisulfonique est préparé avec une base amine tertiaire, étant donné que de telles bases sont largement disponibles et peuvent être facilement recyclées. L'expression « amines tertiaires » se réfère à n'importe quelles amines ayant toutes les trois valences d'azote occupées par des substituants organiques. Par exemple, les amines tertiaires comprennent les suivantes : triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, pyrrolidines N-alkyl substituées, morpholines, *N*-méthylimidazole, pyridine, picoline, lutidine, quinoléine, *N,N*-diméthylaniline, éthyldiisopropylamine, quinuclidine, DBU (1,8-diazabicyclo(5.4.0)undéc-7-ène), DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), 4-diméthylaminopyridine et 4-pyrrolidinopyridine. Dans des modes de réalisation préférés, l'amine tertiaire est la triéthyl amine, ce qui conduit à la production de méthanetrisulfonate de triéthylammonium.

[0040] Pour produire les sels inorganiques, les sels organiques, de préférence les sels d'ammonium tertiaire, d'acide méthanetrisulfonique peuvent être mis à réagir avec des bases métalliques de façon à substituer le groupe ammonium tertiaire par un cation métallique.

Étape b) Réaction de l'acide méthanetrisulfonique ou d'un sel de celui-ci

[0041] Comme noté ci-dessus, l'étape b) comprend la réaction de l'acide méthanetrisulfonique ou du sel de celui-ci avec un agent de formation d'anhydride dans des conditions basiques ou neutres pour produire un anhydride mixte réactif.

[0042] Dans cette étape, l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci est transformé en un anhydride mixte d'acide sulfonique substitué par réaction avec un agent de formation d'anhydride en présence d'une base organique. Cette réaction remplace le H sur chacun des groupes OH attachés aux atomes de S de l'acide méthanetrisulfonique ou du sel de celui-ci par des groupes -R^4. Ceci produit un anhydride mixte de formule (I) ci-dessus, dans laquelle chacun de R^1, R^2, et R^3 représente un groupe -O-R^4.

[0043] Dans le groupe de formule -O-R^4, R^4 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent de formation anhydride utilisé dans la réaction. On préfère que le groupe -O-R^4 introduit représente un bon groupe partant, de préférence l'un des meilleurs groupes partants en chimie organique, dont tous sont bien connus de l'homme du métier.

[0044] Dans des modes de réalisation, dans le groupe -O-R^4, R^4 représente un groupe acyle, un groupe sulfynyle, un groupe sulfonyle, un groupe sulfanyle, un groupe phosphanyle ou un groupe phosphoryle.

[0045] De préférence, R^4 représente un groupe sulfonyle.

[0046] Ainsi, dans des modes de réalisation, l'agent de formation d'anhydride est un agent acylant, un agent sulfonylant, un agent sulfinylant, un agent phosphanylant ou un agent phosphorylant. De préférence, l'agent de formation d'anhydride est un agent sulfonylant.

Agent acylant ; R^4 = Groupe Acyle

[0047] Un groupe acyle est un groupe de formule -C(=O)R^5, dans laquelle R^5 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent acylant utilisé dans la réaction.

[0048] Dans des modes de réalisation, R^5 est un atome d'halogène, un alkyle perfluoré, un aryle perfluoré ou un hétéroaryle perfluoré. De préférence, R^5 est un atome d'halogène (de préférence F) ou un alkyle perfluoré.

[0049] Dans des modes de réalisation, l'agent acylant est choisi parmi :

- les isocyanates d'acyle (à savoir les composés de formule R^5-C(=O)-N=C=O) ;
- les halogénures carboxyliques (à savoir les composés de formule R^5-C(=O)-halogène) ;
- les anhydrides carboxyliques (à savoir les composés de formule R^5-C(=O)-O-C(=O)-R^5) ;
- les dihalogénures de carbonyle (à savoir les composés de formule C(=O)-halogène$_2$) ; ou
- les halogénures d'oxalyle, (à savoir les composés de formule halogène-C(=O)-C(=O)-halogène) ;

et leurs mélanges, et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

[0050] Dans des modes de réalisation préférés, l'agent acylant est choisi parmi le fluorure de trifluoroacétyle (R^5 représente CF_3), le chlorure de trifluoroacétyle (R^5 est CF_3), le difluorure de carbonyle (R^5 est F), le fluorure d'oxalyle (R^5 est F), leurs mélanges, et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

Agent sulfinylant ; R^4 = Groupe Sulfinyle

[0051] Un groupe sulfinyle est un groupe de formule -S(=O)-R^6, dans laquelle R^6 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfinylant utilisé dans la réaction.

[0052] Dans des modes de réalisation préférés, R^6 est un atome d'halogène, de préférence F.

[0053] Dans des modes de réalisation, l'agent sulfinylant est un halogénure de thionyle, tel que le fluorure de thionyle $S(=O)F_2$ (R^6 est F), et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

Agent sulfonylant ; R^4 = Groupe Sulfonyle

[0054] Un groupe sulfonyle est un groupe de formule -$S(=O)_2$-R^7, dans laquelle R^7 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfonylant utilisé dans la réaction.

[0055] Dans des modes de réalisation préférés, R^7 est un atome d'halogène ou un alkyle en $C_{1\text{-}24}$ ramifié ou linéaire, perfluoré.

[0056] Dans des modes de réalisation, l'agent sulfonylant est choisi parmi les halogénures sulfoniques, les anhydrides sulfoniques, les isocyanates de sulfonyle, les fluorures d'acides inorganiques, et leurs mélanges.

[0057] Dans des modes de réalisation préférés, l'agent sulfonylant est choisi parmi le fluorure de sulfuryle (R^7 est F), le chlorure fluorure de sulfuryle (R^7 est F), l'anhydride de fluorosulfonyle (R^7 est F), les anhydrides d'alcanesulfonyle (R^7 est alkyle), les halogénures d'alcanesulfonyle (R^7 est alkyle), les anhydrides d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les halogénures d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les anhydrides de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les fluorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les chlorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), leurs mélanges et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

[0058] Dans des modes de réalisation davantage préférés, l'agent sulfonylant est le chlorure de méthane sulfonyle (R^7 est méthyle), l'anhydride de méthane sulfonyle (R^7 est méthyle), le chlorure de toluène sulfonyle (R^7 est 4-tolyle, 4-méthylphényle), l'anhydride de toluène sulfonyle (R^7 est 4-tolyle, 4-méthylphényle), l'anhydride triflique (R^7 est CF_3), le fluorure triflique (R^7 est CF_3) ou le chlorure triflique (R^7 est CF_3). Dans un mode de réalisation davantage préféré, l'agent sulfonylant est l'anhydride triflique (R^7 est CF_3).

Agent sulfanylant ; R^4 = Groupe Sulfanyle

[0059] Un groupe sulfanyle est un groupe de formule -$S(R^8)_3$, dans laquelle les R^8 sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfanylant utilisé dans la réaction.

[0060] Dans des modes de réalisation préférés, R^8 est un atome d'halogène, de préférence F.

[0061] Dans des modes de réalisation préférés, l'agent sulfanylant est un tétrahalogénure de soufre, tel que le tétrafluorure de soufre (R^8 est F).

Agent phosphanylant ; R^4 = Groupe Phosphanyle

[0062] Un groupe phosphanyle est un groupe de formule -O-P-$(R^9)_n$, dans laquelle n est 2 ou 4 et dans laquelle R^9 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphanylant utilisé dans la réaction.

[0063] Dans des modes de réalisation, R^9 est un atome d'halogène, de préférence F.

[0064] Dans des modes de réalisation, n est 2. Dans d'autres modes de réalisation, n est 4.

[0065] Dans des modes de réalisation, l'agent phosphanylant est choisi parmi les pentahalogénures de phosphore, tels que le pentafluorure de phosphore PF_5 (n est 4 et R^9 est F), et les trihalogénures de phosphore, tels que le trifluorure de phosphore PF_3 et le trichlorure de phosphore (n est 2 et R^9 est F ou Cl), leurs mélanges, et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

Agent phosphorylant ; R^4 = Groupe Phosphoryle

[0066] Un groupe phosphoryle est un groupe de formule $-P(=O)-(R^{10})_2$, dans laquelle les R^{10} sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphorylant utilisé dans la réaction.

[0067] Dans des modes de réalisation, R^{10} est un atome d'halogène, de préférence F.

[0068] Dans des modes de réalisation, l'agent phosphorylant est un halogénure de phosphoryle, tel que le fluorure de phosphoryle $P(=O)F_3$ (R^{10} est F) ou autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

Conditions réactionnelles

[0069] Dans des modes de réalisation, la réaction est accomplie en présence d'un solvant organique non réactif ou sans dilution, c'est-à-dire sans utiliser de solvant, par exemple dans des cas où l'agent de formation d'anhydride est liquide et est utilisé en excès.

[0070] Dans des modes de réalisation préférés, et comme mentionné préalablement, un sel organique d'acide méthanetrisulfonique est utilisé dans cette étape du procédé étant donné que de tels sels ont tendance à être solubles dans les solvants organiques, contrairement à la plupart des sels inorganiques d'acide méthanetrisulfonique. Comme également mentionné, dans un mode de réalisation davantage préféré, des amines tertiaires sont utilisées pour la préparation desdits sels organiques d'acide méthanetrisulfonique étant donné qu'elles sont largement disponibles et peuvent être facilement recyclées.

[0071] Comme mentionné, la réaction a lieu dans des conditions basiques ou neutres. Dans des modes de réalisation préférés, la réaction a lieu dans des conditions basiques. Dans des modes de réalisation davantage préférés, un catalyseur base organique qui favorise la réaction est ajouté, par exemple les dérivés de pyridine comme la diméthylaminopyridine, la pyrrolidinopyridine et les guanidinopyridines ; les dérivés d'imidazole ; l'oxyde de triphénylphosphine ; la guanidine ; la tripropylamine ; et les bases amidines. Dans un mode de réalisation davantage préféré, la diméthylaminopyridine, la pyrrolidinopyridine, la tripropylamine ou un mélange de celles-ci est ajouté en tant que catalyseur.

[0072] La température de la réaction peut être n'importe laquelle allant d'environ -50°C jusqu'à 300°C, en fonction des réactifs utilisés. Dans certains cas, l'utilisation d'un récipient sous pression pourrait être nécessaire, notamment si l'agent formant des anhydrides a un faible point d'ébullition.

[0073] Dans des modes de réalisation, la réaction est effectuée par mélange de l'acide méthanetrisulfonique ou de son sel avec l'agent de formation d'un anhydride pendant aussi longtemps que nécessaire pour produire l'anhydride mixte. Dans des modes de réalisation préférés, le mélange a lieu entre environ 5 heures et environ 6 jours, de façon davantage préférée entre environ 16 heures et environ 5 jours.

Étape c) Halogénation de l'anhydride mixte

[0074] Pour halogéner l'anhydride mixte défini dans la section précédente, l'anhydride mixte est mis à réagir avec un agent halogénant, lequel agit comme source d'ions halogènes. Les ions halogènes déplacent les groupes partants (par exemple les groupes acyloxy ou les groupes sulfonyloxy) dans la molécule, laissant un atome d'halogène attaché à chaque atome de S. Ceci produit le tris(halosulfonyl)méthane.

[0075] Dans un mode de réalisation préféré, l'(halosulfonyl)méthane est le tris(fluorosulfonyl)méthane (à savoir un composé de formule (I) dans laquelle chacun de R^1, R^2 et R^3 représente un atome de fluor). Ce composé peut être obtenu par l'utilisation d'un agent fluorant comme agent halogénant.

[0076] Ainsi, dans des modes de réalisation préférés, l'agent halogénant est un agent fluorant.

[0077] Dans des modes de réalisation davantage préférés, l'agent fluorant est choisi parmi le fluorure d'hydrogène et ses sels, notamment les fluorures et hydrogénodifluorures d'ammonium, ammonium substitué, lithium, sodium, rubidium, césium, magnésium, calcium, strontium, baryum, zinc, antimoine, arsenic, aluminium et potassium (tels que KF et KHF_2) ; les fluorures inorganiques et organiques complexes comme les hexafluorophosphates, les hexafluorosilicates, les hexafluoroaluminates et les tétrafluoroborates ; les polyhydrogénofluorures ; les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, comme les polyhydrogénofluorures de pyridinium et de triéthylammonium, et les complexes liquides d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tels que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$), Pyr×xHF ; les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, tels que PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2 et FCOCOF, organiques et inorganiques ; le tétrafluorure de soufre et ses dérivés organiques, comme DAST, le trifluorure de diéthylaminosoufre et le trifluorure de morpholinosoufre ; le fluorure cyanurique, le fluorure d'acétyle ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de trifluoroacétyle ; le fluorure de méthanesulfonyle ; le fluorure triflique ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de benzènesulfonyle ; le fluorure de toluènesufonyle ; leurs mélanges ; et autres composés qui peuvent être choisis par l'homme du métier.

[0078] Dans des modes de réalisation encore plus préférés, l'agent fluorant est choisi parmi les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, les fluorures inorganiques et organiques réactifs et les polyhydrogénofluorures.

[0079] Dans un mode de réalisation encore plus préféré, l'agent fluorant est un complexe liquide d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tels que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$) et Pyr×xHF, étant donné qu'ils sont relativement bon marché et facilement disponibles. Dans un mode de réalisation que l'on préfère le plus, l'agent fluorant est $Et_3N{\times}3HF$ dans lequel KHF_2 est facultativement mis en suspension.

[0080] Dans des modes de réalisation, l'anhydride mixte est halogéné par son mélange avec l'agent halogénant pendant aussi longtemps que nécessaire pour halogéner l'anhydride mixte. Dans des modes de réalisation préférés, le mélange prend entre environ 2 heures et environ 20 jours, de façon davantage préférée entre environ 4 heures et environ 16 heures.

Étape facultative d) Isolement du tris(halosulfonyl)méthane

[0081] Facultativement, le procédé de la présente invention comprend en outre une étape d'isolement du tris(halosulfonyl)méthane produit dans l'étape c).

[0082] L'isolement du tris(halosulfonyl)méthane peut être effectué de plusieurs manières, par exemple le dérivé halogéné peut être isolé sous la forme d'un acide libre ou en tant que sel organique ou inorganique. Ceci peut être effectué à l'aide de méthodes connues dans la technique. Typiquement, le tris(halosulfonyl)méthane est un composé fortement acide (par exemple, le tris(fluorosulfonyl)méthane), lequel peut être neutralisé par une base inorganique ou organique pour produire un sel organique ou inorganique. La transformation d'un acide en son sel est une procédure standard de neutralisation par une base organique ou à teneur en métal appropriée.

Étape d1) Isolement du tris(halosulfonyl)méthane en tant que sel organique

[0083] Si un sel organique est désiré, le mélange réactionnel obtenu après halogénation peut être neutralisé ou rendu légèrement alcalin pour assurer que tous les acides sont dans leur forme anionique. Ensuite, la séparation d'anions peut être réalisée par l'addition d'une base organique, ce qui conduit à la précipitation d'un sel organique hydrophobe comprenant le cation organique provenant de la base organique et un anion hydrophobe provenant du tris(halosulfonyl)méthane. À l'inverse, de petits anions inorganiques comme fluorure, chlorure et sulfate, restent dans la phase aqueuse.

[0084] Cependant, si l'agent de formation d'anhydride utilisé pendant l'étape b) ci-dessus a également un anion hydrophobe, alors l'anion de l'agent de formation d'anhydride (de préférence les anions triflates), qui est formé pendant l'étape d'halogénation et reste dans le mélange réactionnel, est également hydrophobe, ce qui signifie qu'il peut également être extrait en tant que sel organique hydrophobe. Par conséquent, un mélange de sels organiques hydrophobes peut être obtenu. Comme on le verra ci-dessous, ceci n'est pas nécessairement désavantageux étant donné que ceci permet un recyclage et une réutilisation de l'agent de formation d'anhydride.

[0085] En tout cas, le sel organique hydrophobe résultant (ou mélange de sels organiques hydrophobes) peut ensuite être isolé par filtration, ou par une extraction par un solvant organique non miscible à l'eau.

[0086] La base organique peut être choisie parmi les sels de monoalkylammonium, de dialkylammonium, de trialkylammonium, de tétraalkylammonium (de préférence le bromure de tétrabutylammonium), les sels de tétraalkylphosphonium et leurs mélanges.

[0087] Il serait entendu par l'homme du métier qu'un sel d'ammonium quaternaire immobilisé sur résine – une résine échangeuse d'anions pourrait également être utilisé dans ce but.

[0088] Lorsque le tris(halosulfonyl)méthane est isolé comme sel organique hydrophobe, il est typiquement sous la forme d'un tris(halosulfonyl)méthide (voir formule II ci-dessus). Par exemple, et de préférence, si le tris(halosulfonyl)méthane est le tris(fluorosulfonyl)méthane puis le bromure de tétrabutylammonium est utilisé comme base organique, le sel organique hydrophobe résultant est le tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium. Si, par exemple, l'anhydride triflique est utilisé agent de formation d'anhydride, le sel organique hydrophobe contiendra également du triflate de tétrabutyl ammonium.

Étape d2) Isolement du tris(halosulfonyl)méthane en tant que sel inorganique

[0089] Si un sel inorganique (par exemple de tris(fluorosulfonyl)méthane) est désiré, le sel organique hydrophobe obtenu dans l'étape précédente d1) peut servir de composé de départ. Naturellement, ces sels hydrophobes peuvent être facilement convertis en sels métalliques par réaction avec une base métallique appropriée. Les bases métalliques peuvent être choisies parmi les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-

terreux, les alcoxydes, les amides substitués, les alkyl métaux et les réactifs de Grignard, dont tous sont des bases particulièrement fortes.

[0090] Dans un mode de réalisation que l'on préfère le plus, le sel organique hydrophobe est mélangé avec une solution d'au moins 1 équivalent de la base métallique, de préférence une base alcaline ou alcalino-terreuse, de façon davantage préférée LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ou un alcoxyde de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al ou Zn.

[0091] Pour produire le sel inorganique, la base métallique appropriée et le sel organique hydrophobe peuvent être mélangés et dilués avec un solvant non réactif approprié. Dans des modes de réalisation, le solvant est choisi parmi l'eau ou les alcools aliphatiques inférieurs comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le propanol et le butanol. On préfère utiliser une quantité de solvant juste suffisante pour dissoudre les composés réactifs.

[0092] Le mélange peut ensuite être chauffé entre 30°C et 300°C si nécessaire. La réaction est rapide et typiquement dure moins de 24 heures, dans la plupart des cas moins de 12 heures et, dans des cas particuliers, moins de 1 heure.

[0093] Dans certains cas, le sel inorganique produit cristallise dans le mélange réactionnel lors du refroidissement. Dans d'autres cas, le mélange est évaporé pour retirer les composés volatils et le produit est extrait par un solvant et recristallisé pour obtenir sa forme pure.

[0094] Pour à la fois les sels organiques et les sels inorganiques, la purification des sels peut également être accomplie par cristallisation et n'importe quelles méthodes d'extraction sélective appropriées. Par exemple, lorsqu'un sel organique a été obtenu par addition d'un composé cationique organique, le mélange résultant peut être extrait par de l'acétate d'éthyle et du dichlorométhane, et les phases organiques combinées peuvent être séchées avec $MgSO_4$ anhydre et évaporées.

Étape d2') Isolement du tris(halosulfonyl)méthane sous la forme de l'acide libre

[0095] Une autre manière d'isoler le tris(halosulfonyl)méthane, de préférence le tris(fluorosulfonyl)méthane, est de transformer un sel de celui-ci en forme acide libre, qui est volatile et peut être isolée par distillation ou sublimation directement.

[0096] Par exemple, le sel organique hydrophobe obtenu à l'étape précédente d1) peut être dissous dans de l'acide sulfurique concentré froid, puis les composés volatils, retirés par distillation à une pression diminuée. Le distillat pourrait être directement fractionné pour obtenir l'acide pur.

[0097] Si le sel organique hydrophobe obtenu à l'étape précédente d1) comprend non seulement le sel organique hydrophobe tris(halosulfonyl)méthide, mais encore un sel organique hydrophobe comprenant l'anion de l'agent de formation d'anhydride (de préférence les anions triflates), alors le tris(halosulfonyl)méthane sera le produit, alors qu'un acide de l'agent de formation d'anhydride (de préférence d'acide triflique) sera un produit secondaire du produit ci-dessus.

Étape facultative e) de recyclage de l'agent de formation d'anhydride

[0098] Si un acide de l'agent de formation d'anhydride est obtenu à partir de l'étape d2', ledit acide peut être ensuite transformé en un anhydride (de préférence l'anhydride triflique) à l'aide de n'importe quelle méthode

connue dans la technique. L'agent de formation d'anhydride est, de cette manière, recyclé et peut être réutilisé. Ceci contribue considérablement à l'économie globale du procédé.

Méthode de purification de l'acide méthanetrisulfonique

[0099] Dans un second aspect de l'invention, un procédé de purification de l'acide méthanetrisulfonique brut est fourni. Ce procédé comprend les étapes consistant à :

a) neutraliser l'acide méthanetrisulfonique brut avec une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

b) recristalliser le sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

c) faire passer une solution du sel recristallisé à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique purifié.

[00100] Cette méthode de purification est telle que définie à l'étape a2 dans le procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels défini ci-dessus.

[00101] Dans des modes de réalisation, le procédé de purification peut comprendre l'étape de synthèse de l'acide méthanetrisulfonique pour produire le mélange d'acide méthanetrisulfonique. Cette étape facultative est telle que définie à l'étape a1 dans le procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels défini ci-dessus.

[00102] Dans des modes de réalisation, le procédé de purification peut encore comprendre l'étape de préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique avec l'acide méthanetrisulfonique purifié. Cette étape facultative est telle que définie à l'étape a3 dans le procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels défini ci-dessus.

Avantages de l'invention

[00103] Dans le développement du procédé de la présente invention, les inventeurs ont découvert le résultat surprenant que mélanger ensemble un acide méthanetrisulfonique ou son sel avec un agent de formation d'anhydride dans des conditions basiques ou neutres (de préférence en présence de base organique) et faire réagir le mélange obtenu avec un agent halogénant produit le tris(halosulfonyl)méthane (et finalement ses sels).

[00104] Dans des modes de réalisation, en plus des avantages préalablement discutés, le procédé de la présente invention peut présenter un ou plusieurs des avantages suivants :

- Le procédé est techniquement plus simple que les procédés classiques et ne requiert pas l'utilisation de composés organiques chlorés hautement toxiques et de SF_4.
- Le procédé ne nécessite pas l'utilisation de réacteurs haute pression.
- Le procédé peut conduire à de bons rendements de dérivés halogénés d'acide méthanetrisulfonique, incluant le tris(fluorosulfonyl)méthane. Le procédé peut être utilisé à une échelle industrielle.
- Le procédé peut permettre la production de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels à l'aide d'un procédé dans lequel des composés disponibles à bon marché et/ou facilement accessibles, les sels métalliques ; les agents halogénants ; les bases et les solvants sont utilisés. Ceci permet à la quantité des réactifs et produits d'être utilisés à une échelle industrielle.

- Le procédé peut permettre de nouvelles optimisations et un recyclage de plusieurs réactifs utilisés dans le mode opératoire, améliorant ainsi l'économie globale du procédé.

Définitions

[00105] L'utilisation des termes « un » et « une » et « le » et de référents similaires dans le contexte de la description de l'invention (notamment dans le contexte des revendications suivantes) doit être interprétée comme couvrant à la fois le singulier et le pluriel, sauf indication contraire ici ou clairement en contradiction par le contexte.

[00106] Les termes « comprenant », « ayant », « incluant », et « contenant » doivent être interprétés comme termes ouverts (c'est-à-dire, signifiant « incluant mais sans être limités à ») sauf indication contraire.

[00107] L'indication de plages de valeurs ici est simplement destinée à servir de méthode rapide pour se référer individuellement à chaque valeur séparée tombant à l'intérieur de la plage, sauf indication contraire ici, et chaque valeur séparée est incorporée dans la description comme si elle était individuellement indiquée ici. Tous les sous-ensembles de valeurs à l'intérieur des plages sont également incorporés dans la description comme s'ils étaient individuellement indiqués ici.

[00108] De façon similaire, ici une structure chimique générale avec divers substituants et divers radicaux énumérés pour ces substituants est entendue servir de méthode rapide pour se référer individuellement à chaque molécule obtenue par la combinaison de n'importe lequel des radicaux pour n'importe lequel des substituants. Chaque molécule individuelle est incorporée dans la description comme si elle était individuellement indiquée ici. De plus, tous les sous-ensembles de molécules à l'intérieur des structures chimiques générales sont également incorporés dans la description comme s'ils étaient individuellement indiqués ici.

[00109] Toutes les méthodes décrites ici peuvent être effectuées dans n'importe quel ordre approprié sauf indication contraire ici ou sinon clairement contredit par le contexte.

[00110] L'utilisation de tous les exemples, ou du langage à titre d'exemple (par exemple, « tel que ») fourni ici, est destinée simplement à mieux éclairer l'invention et ne pose pas de limitation sur la portée de l'invention sauf revendication contraire.

[00111] Aucun langage dans la description ne devrait être entendu comme indiquant n'importe quel élément non revendiqué comme essentiel à la mise en pratique de l'invention.

[00112] Ici, le terme « environ » a sa signification ordinaire. Dans des modes de réalisation, il peut signifier plus ou moins 10 % ou plus ou moins 5 % de la valeur numérique qualifiée.

[00113] Sauf définition contraire, tous les termes techniques et scientifiques utilisés ici ont la même signification que celle couramment entendue par l'homme du métier dans la technique à laquelle cette invention appartient.

[00114] Pour plus de clarté, il devrait être noté que :

- alkyloxy est alkyl-O-,
- aryloxy est aryl-O-,
- alkyloyle est alkyl-C(=O)-,
- aryloyle est aryl-C(=O)-,

- alkyloyloxy est alkyl-C(=O)-O-,
- aryloyloxy est aryl-C(=O)-O-,
- alkylsulfonyle est alkyl-SO_2-,
- arylsulfonyle est aryl-SO_2-,
- alkylsulfonyloxy est alkyl-SO_2-O-, et
- arylsulfonyloxy est aryl-SO_2-O-.

[00115] Ici, le terme « alkyle » a sa signification ordinaire dans la technique. Il doit être noté que, sauf indication contraire, la chaîne hydrocarbonée des groupes alkyle peut être linéaire ou ramifiée.

[00116] Ici, un « haloalkyle » se réfère à un groupe alkyle dans lequel un ou plusieurs (ou même la totalité) des atomes d'hydrogène sont chacun remplacés par un atome d'halogène, dans lequel les atomes d'halogène sont identiques ou différents l'un de l'autre (lorsque plus d'un atome d'halogène est présent). Les atomes d'halogène comprennent (F), chlore (Cl), brome (Br) et iode (I). Des exemples non limitatifs et des modes de réalisation préférés d'haloalkyles en C_1-C_{24} comprennent trifluorométhyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, nonafluorobutyle, 2,2,2-trifluoroéthyle et 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyle.

[00117] Ici, le terme « aryle » a sa signification ordinaire dans la technique. Il doit être noté que, sauf indication contraire, les groupes aryle peuvent contenir entre 5 et 30 atomes, comprenant le carbone et les hétéroatomes, de préférence sans hétéroatomes, de façon plus spécifique entre 5 et 10 atomes, ou contiennent 5 ou 6 atomes.

[00118] D'autres objectifs, avantages et caractéristiques de la présente invention ressortiront à la lecture de la description non restrictive suivante de modes de réalisation spécifiques de celle-ci, donnés à titre d'exemple seulement avec référence aux dessins annexés.

DESCRIPTION DE MODES DE RÉALISATION ILLUSTRATIFS

[00119] La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples non limitatifs suivants.

[00120] Plus spécifiquement, les exemples suivants décrivent la synthèse de sels d'acide méthanetrisulfonique (**Exemples 1-4**), ainsi que la synthèse de tris(halosulfonyl)méthane ou de ses sels de l'invention (**Exemples 5 et 6**).

[00121] Les produits chimiques utilisés dans les exemples suivants sont achetés auprès de Sigma-Aldrich™ (oléum, carbonate de potassium, hydroxyde de potassium, pyridine, triéthylamine, Amberlite IR 120, isopropanol, bifluorure de potassium, $MgSO_4$ anhydre), Alfa Aesar™ (acétone, anhydride acétique, bromure de tétrabutyl ammonium, hydrogénocarbonate de sodium, tripropylamine, éthyldiisopropylamine), VWR™ (acétonitrile, acétate d'éthyle, dichlorométhane), Apollo Scientific™ (anhydride triflique, $Et_3N{\times}3HF$). Dans tous les Exemples, N_2 a été utilisé comme atmosphère protectrice.

Exemple 1 : Préparation de méthanetrisulfonate de potassium à partir d'acétone – étape a1)

[00122] 9 ml (0,1 mole) d'acétone ont été lentement ajoutés à 50 ml d'un oléum à 67 % bien agité ; la température a été contrôlée pour être toujours au-dessous de 5°C. Tout d'abord, une solution jaunâtre a été obtenue. Après 20 minutes à la température ambiante, une suspension épaisse de solide blanc a été obtenue. Le mélange a été graduellement chauffé à 85°C puis porté au reflux jusqu'à ce que le mélange soit à nouveau clair ; le dégagement de gaz a cessé à environ 3 heures. 27 ml de mélange refroidi ont été versés sur 200 g de glace, puis neutralisés par KOH et K_2CO_3 à pH = 7. Le volume a ensuite été ajusté à 250 ml, et un fin précipité blanc a été filtré et recristallisé dans l'eau chaude. De fines aiguilles brillantes se sont séparées à partir de la solution refroidie. Le composé a été identifié comme méthanetrisulfonate de potassium monohydraté pur $HC(SO_3K)_3 \times H_2O$.

[00123] La caractérisation par IR du méthanetrisulfonate de potassium monohydraté est comme suit :

IR[ATR-en diamant]/cm^{-1} : 3561 S, 3490 S, 2940 S, 1645 M, 1261 VS, 1240 VS, 1226 VS, 1094 M, 1039 S, 1026 VS, 824 M, 760 M, 609 S, 549 M.

Exemple 2 : Préparation de l'acide méthanetrisulfonique par échange d'ions – étape a2)

[00124] Une résine d'échange d'ions cationique Amberlite IR120 sous forme H^+ a été lavée par lots avec de l'eau MQ et laissée à gonfler dans de l'eau MQ fraîche. Elle a ensuite été chargée dans une colonne et à nouveau lavée avec 300 ml d'eau. Une solution saturée de 6 g de méthanetrisulfonate de potassium telle que préparée à l'Exemple 1 dans 700 ml d'eau a été amenée à passer à travers la colonne et après la colonne a été lavée avec 150 ml d'eau MQ fraîche. La fraction contenant l'acide a été concentrée dans un vide et un résidu huileux brunâtre a été obtenu, lequel a été additionnellement séché à 0,5 × 10^{-3} mbar et 80°C de façon à obtenir un solide cristallin, lequel a été identifié comme un hydrate d'acide méthanetrisulfonique.

[00125] La caractérisation par RMN de l'hydrate de l'acide méthanetrisulfonique est la suivante :

RMN^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 5,90 (m large, 20H), 4,66 (s, 1H),

RMN^{13}C (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 90,78.

Exemple 3 : Préparation de méthanetrisulfonate de triéthylammonium – étape a3)

[00126] Une petite partie de la solution huileuse d'acide méthanetrisulfonique obtenue à l'exemple 2 a été dissoute dans le méthanol et un excès de triéthylamine a été ajouté. Le mélange a ensuite été évaporé pour obtenir un solide amorphe beige, lequel a été identifié comme méthanetrisulfonate de triéthylammonium pur $-HC(SO_3(HNEt_3))_3$.

[00127] La caractérisation par RMN et IR du méthanetrisulfonate de triéthylammonium est la suivante :

RMN^{1}H (400 MHz, CHLOROFORME-d) δ = 9,53 - 7,84 (s large, 3H), 5,25 (s, 1H), 3,15 (q, *J* = 7,3 Hz, 18H), 1,28 (t, *J* = 7,3 Hz, 27H),

RMN^{13}C (101 M Hz, CHLOROFORME-d) δ = 89,36, 45,84, 8,31.

IR[ATR-en diamant]/cm^{-1} :3042 S, 2980 M, 2947 M, 2883 M, 2750 M, 2710 M, 1463 M, 1418 M, 1393 M, 1358 W, 1295 M, 1277 M, 1232 VS, 1217 VS, 1173 M, 1144 W, 1083 W, 1066 M, 1045 M, 1019 VS, 1008 M, 899 W, 843 W, 814 M, 750 W, 602 S, 593 M, 542 W, 527 W.

Exemple 4 : Préparation de méthanetrisulfonate de pyridinium – étape a1) et a2)

[00128] Une moitié de 16 ml (0,157 mole) d'anhydride acétique a été lentement ajoutée (en l'espace d'environ \ 30 minutes) à 50 ml d'oléum à 67 % bien agité contenu dans un réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote. La température a ensuite été portée graduellement à 75°C ; à cette température, un moussage énergique s'est produit après environ 30 min. L'autre moitié d'anhydride acétique a ensuite été ajoutée et la température a été élevée jusqu'à 95°C. Après ¾ d'heure, le mélange s'est solidifié en un solide rouge cerise. Le chauffage a été poursuivi pendant toute une nuit à 95°C. Le produit solide contenait environ 50 % en poids d'acide méthanetrisulfonique.

[00129] Une petite partie du produit solide a été dissoute dans de l'eau glacée et un excès de pyridine a été ajouté. Après évaporation, une huile brune a été obtenue et elle a été extraite par un mélange 6:1 d'acétonitrile:isopropanol. Une partie de l'huile s'est cristallisée et une partie de l'huile est passée en solution. La solution a été retirée et le solide, extrait à nouveau par le même mélange 6:1 d'acétonitrile:isopropanol. Par analyse du solide et des extraits, il a été trouvé que le méthanetrisulfonate de pyridinium était le solide restant. Au contraire, le sulfoacétate de pyridinium, le méthionate de pyridinium et le sulfate de pyridinium ont été extraits dans un solvant.

[00130] La caractérisation par RMN du méthanetrisulfonate de pyridinium est la suivante :

RMN^{1}H (400 MHz, OXYDE DE DEUTERIUM) δ = 8,75 (dd, *J* = 1,5, 6,6 Hz, 6H), 8,53 (tt, *J* = 1,6, 7,9 Hz, 3H), 7,99 (dd, *J* = 6,8, 7,8 Hz, 6H), 5,23 (s, 1H),

RMN^{13}C (101 MHz, OXYDE DE DEUTERIUM) δ = 146,39, 141,75, 127,13, 88,15

Exemple 5 : Préparation du tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium – étapes b), c) et d)

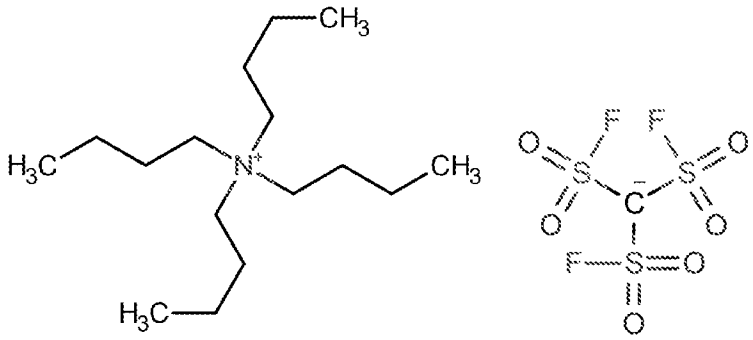
[00131] 0,4935 g (1 mmol) de méthanetrisulfonate de pyridinium, préparé comme décrit à l'Exemple 4, a été séché à 0,5 × 10^{-3} mbar et 80°C. Après refroidissement, 1 ml (6 mmol) d'anhydride triflique a été ajouté, et le mélange a été agité sous azote à la température ambiante. Aucune réaction ni solubilisation ne se sont produites même après un chauffage modéré. Ainsi, 0,1 ml de tripropylamine a été ajouté, conduisant à une réaction violente. Après agitation à la température ambiante pendant 16 heures, une solution sombre homogène a été obtenue.

[00132] Après que le mélange a été agité pendant 5 jours, la totalité du mélange a été ajoutée à 3 ml d'Et_3N×3HF dans lequel 1 g de KHF_2 a été mis en suspension.

[00133] Après 16 heures, la totalité du mélange a été versée dans une solution saturée froide d'hydrogéno carbonate de sodium et rendue légèrement alcaline (pH ≈ 9). Une solution de 3 g de bromure de tétrabutylammonium dans 10 ml d'eau a ensuite été ajoutée. Le mélange résultant a été extrait par 2 × 10 ml d'acétate d'éthyle et 2 × 10 ml de dichlorométhane ; les phases organiques combinées ont été séchées avec

$MgSO_4$ anhydride et évaporées. Le mélange a été analysé, et il a été découvert qu'il contenait du triflate de tétrabutylammonium en majorité, du tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium et du fluorosulfonate de tétrabutylammonium.

[00134] Le tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium est un composé de la formule suivante :



[00135] L'ion tris(fluorosulfonyl)méthide avait les propriétés spectrales suivantes :

RMN^{19}F (376 MHz, Acétone) δ = 70,41. (ref. PhF, **δ** = -114,72 ppm)

RMN^{13}C (76 MHz, Acétone) δ = 86,03.

Exemple 6 : Préparation de tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium – étapes b), c) et d)

[00136] 5 g du produit de sulfonation solide obtenu à l'Exemple 4 ont été dissous dans le méthanol et un excès d'éthyldiisopropylamine a été ajouté ; le mélange a été séché à 0,5 × 10^{-3} mbar et 80°C. Après refroidissement, le solide résineux a été dissous dans 20 ml de 1,2-dichloroéthane et 10 ml d'anhydride triflique ont été ajoutés. Le mélange a ensuite été agité sous azote à la température ambiante. Aucune réaction ni homogénéisation ne se sont produites, ainsi 20 mg de diméthylaminopyridine et 10 mg d'oxyde de triphénylphosphine ont été ajoutés, conduisant à une homogénéisation lente du mélange réactionnel.

[00137] Après que le mélange a été agité pendant 4 jours, 20 ml de mélange ont été ajoutés à 25 ml d'Et_3N×3HF dans lequel 5 g de KHF_2 ont été mis en suspension.

[00138] Après 4 heures, la totalité du mélange a été versée dans une solution saturée froide d'hydrogéno carbonate de sodium et rendue légèrement alcaline (pH ≈ 9). Ensuite, une solution de 10 g de bromure de tétrabutylammonium dans 10 ml d'eau a été ajoutée, et le mélange a été extrait à l'aide de 3 × 20 ml d'acétate d'éthyle et 2 × 20 ml de dichlorométhane. Les phases organiques combinées ont été séchées avec $MgSO_4$ anhydride et évaporées.

[00139] Le mélange a été analysé, et il a été trouvé qu'il contenait du triflate de tétrabutylammonium en majorité, du tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium en une quantité considérable et du fluorosulfonate de tétrabutylammonium contenu seulement en petite quantité.

[00140] L'ion tris(fluorosulfonyl)méthide avait le même spectre RMN que celui rapporté pour l'Exemple 5. De plus, l'échantillon a été analysé par ULPC/MS, une séparation entre le triflate et le tris(fluorosulfonyl)méthide a été réalisée, et le tris(fluorosulfonyl)méthane a été détecté en tant que $[M-H]^-$ = 261 dans un mode de détection ES.

[00141] La portée des revendications ne devrait pas être limitée par les modes de réalisation préférés énoncés dans les exemples, mais on devrait leur donner l'interprétation la plus large en accord avec la description dans son ensemble.

DOCUMENTS

[00142] La présente description se réfère à un nombre de documents, dont le contenu est ici incorporé par référence dans leur totalité. Ces documents comprennent, mais sans y être limités :

- WO2016031961
- Klöter, G. ; Pritzkow, H. ; Seppelt, K. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 954., Yagupolskii, Y. L. ; Savina, T. I. *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 79.
- Yagupol'skii, Y. L. ; Savina, T. I. ; Pavlenko, N. O. ; Pankov, A. A. ; Pazenok, S. V. *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 1512.
- Backer, H. J. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **1930**, 49, 1107., Sartori, P. ; Jüschke, R. Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung **1994**, 336, 373.
- US 2333701
- Olah, G. and S. Kuhn, Notes. Organic Fluorine Compounds. XXVII. Preparation of Acyl Fluorures with Anhydrous Hydrogen Fluorure. The General Use of the Method of Colson and Fredenhagen. The Journal of Organic Chemistry, 1961. **26**(1) : p. 237-238.
- Oláh, G., S. Kuhn, and S. Beke, Darstellung und Untersuchung organischer Fluorverbindungen XX. Darstellung von Säurefluoruren. Chemische Berichte, 1956. **89**(4) : p. 862-864.
- Olah, G.A., and al., Synthetic methods and reactions. 63. Pyridinium poly(hydrogen fluorure) (30 % pyridine-70 % hydrogen fluorure) : a convenient reagent for organic fluorination reactions. The Journal of Organic Chemistry, 1979. **44**(22) : p. 3872-3881.
- Hudlicky, M., Fluorination with diethylaminosulfur trifluorure and related aminofluorosulforanes. Organic Reactions, 1988. **35** : p. 513-637.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou d'un sel de celui-ci, comprenant les étapes consistant à :

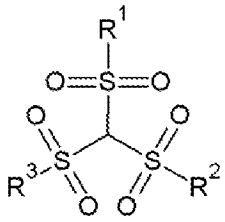
   a) se procurer de l'acide méthanetrisulfonique ou un sel de celui-ci ;

   b) faire réagir l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci avec un agent de formation d'un anhydride dans des conditions basiques ou neutres pour produire un anhydride mixte ;

   c) halogéner l'anhydride mixte pour produire du tris(halosulfonyl)méthane ; et

   d) facultativement, faire réagir le tris(halosulfonyl)méthane avec une base pour produire un sel du tris(halosulfonyl)méthane,

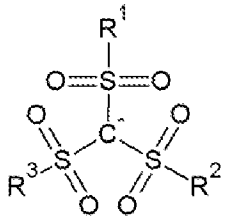
   dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est représenté par la formule générale (I) :



(I),

   dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, et

   le sel du tris(halosulfonyl)méthane a la formule (II) suivante :



CAT^+ (II),

   dans laquelle R^1, R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus et CAT^+ représente un cation organique ou inorganique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel CAT^+ représente Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} ou un cation organique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel pour les deux formules (I) et (II), chacun de R^1, R^2 et R^3 représente F ou Cl, de façon davantage préférée F.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape a) comprend les étapes de :

   a1) synthèse de l'acide méthanetrisulfonique et

   a2) purification de l'acide méthanetrisulfonique,

   a3) facultativement, préparation du sel d'acide méthanetrisulfonique.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape a1 comprend la sulfonation d'un composé organique contenant un ou des groupes acétyle avec de l'oléum ou une autre source de SO_3, tout d'abord à une basse température (telle qu'au-dessous de 5°C), puis à une température supérieure pour obtenir un

mélange d'acide méthanetrisulfonique, d'acide sulfurique, d'acide méthionique et d'autres produits secondaires.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, dans lequel l'étape a2) comprend la préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique et l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions acide pour produire l'acide méthanetrisulfonique.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel, dans l'étape a2) :

   i. le mélange réactionnel est neutralisé par une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

   ii. recristallisation du sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

   iii. une solution du sel est ensuite préparée et amenée à passer à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la base dans l'étape i) est une base amine tertiaire, de préférence la pyridine, ou de préférence une base potassique, telle que l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou l'hydrogéno carbonate de potassium.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel, pendant l'étape ii), le sel précipité est recristallisé dans de l'eau chaude.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel l'échange d'ions est effectué sur une solution aqueuse.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel le sel précipité est soluble dans des solvants organiques, et un solvant organique est utilisé pendant l'échange d'ions.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel la colonne échangeuse d'ions utilisée dans l'étape ii) est l'Amberlite™ (par exemple l'Amberlite™ IR120) ou le Dowex™.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans lequel, dans l'étape a2), l'acide méthanetrisulfonique est isolé sous la forme de son sel, de préférence son sel de pyridine.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 13, dans lequel, dans les cas où un sel d'acide méthanetrisulfonique est désiré, et l'étape a2) produit de l'acide méthanetrisulfonique, un sel d'acide méthanetrisulfonique est produit dans l'étape a3) par réaction de l'acide méthanetrisulfonique avec une base.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel, pendant l'étape b, l'acide méthanetrisulfonique ou le sel de celui-ci est transformé en un anhydride mixte d'acide sulfonique substitué par réaction avec un agent de formation d'anhydride fort en présence d'une base organique, permettant ainsi de produire un anhydride mixte de formule (I) ci-dessus dans laquelle chacun de R^1, R^2 et R^3 représente un groupe -O-R^4, R^4 étant un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent de formation d'anhydride utilisé dans la réaction, et R^4 étant de préférence un bon groupe partant, de préférence l'un des meilleurs groupes partants en chimie organique.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'agent de formation d'anhydride est un agent acylant, un agent sulfonylant, un agent sulfinylant, un agent phosphanylant ou un agent phosphorylant, de préférence un agent sulfonylant.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel R^4 représente un groupe acyle, un groupe sulfinyle, un groupe sulfonyle, un groupe sulfanyle, un groupe phosphanyle ou un groupe phosphoryle, de préférence un groupe sulfonyle.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe acyle est un groupe de formule $-C(=O)R^5$, dans laquelle R^5 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent acylant utilisé dans la réaction.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel R^5 est un atome d'halogène, alkyle perfluoré, aryle perfluoré ou hétéroaryle perfluoré, de préférence, R^5 étant un atome d'halogène (de préférence F) ou un alkyle perfluoré.

20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, dans lequel l'agent acylant est choisi parmi : les isocyanates d'acyle, les halogénures carboxyliques, les anhydrides carboxyliques, les dihalogénures de carbonyle, les halogénures d'oxalyle et leurs mélanges, de préférence le fluorure de trifluoroacétyle (R^5 est CF_3), le chlorure de trifluoroacétyle (R^5 est CF_3), le difluorure de carbonyle (R^5 est F), le fluorure d'oxalyle (R^5 est F) et leurs mélanges.

21. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe sulfinyle est un groupe de formule $-S(=O)-R^6$, dans laquelle R^6 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfinylant utilisé dans la réaction.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel R^6 est un atome d'halogène, de préférence F.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, dans lequel l'agent sulfinylant est l'halogénure de thionyle, tel que le fluorure de thionyle $S(=O)F_2$ (R^6 est F).

24. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe sulfonyle est un groupe de formule $-S(=O)_2-R^7$, dans laquelle R^7 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfonylant utilisé dans la réaction.

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel R^7 est un atome d'halogène ou un alkyle en C_{1-24} ramifié ou linéaire, perfluoré.

26. Procédé selon l'une des revendications 24 ou 25, dans lequel l'agent sulfonylant est choisi parmi les halogénures sulfoniques, les anhydrides sulfoniques, les isocyanates de sulfonyle, les fluorures d'acides inorganiques et leurs mélanges.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans lequel l'agent sulfonylant est choisi parmi le fluorure de sulfuryle (R^7 est F), le chlorure fluorure de sulfuryle (R^7 est F), l'anhydride de fluorosulfonyle (R^7 est F), les anhydrides d'alcanesulfonyle (R^7 est F), les halogénures d'alcanesulfonyle (R^7 est alkyle), les anhydrides d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les halonégures d'arylsulfonyle (R^7 est aryle), les anhydrides de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les fluorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle), les chlorures de perfluoroalcanesulfonyle (R^7 est perfluoroalkyle) et leurs mélanges.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, dans lequel l'agent sulfonylant est le chlorure de méthane sulfonyle (R^7 est F), l'anhydride de méthane sulfonyle (R^7 est méthyle), le chlorure de toluène sulfonyle (R^7 est toluène), l'anhydride de toluène sulfonyle (R^7 est le toluène), l'anhydride triflique (R^7 est CF_3), le fluorure triflique (R^7 est CF_3) ou le chlorure triflique (R^7 est CF_3).

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 28, dans lequel l'agent sulfonylant est l'anhydride triflique (R^7 est CF_3).

30. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe sulfanyle est un groupe de formule $-S(R^8)_3$ dans laquelle les R^8 sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent sulfanylant utilisé dans la réaction.

31. Procédé selon la revendication 30, dans lequel R^8 est un atome d'halogène, de préférence F.

32. Procédé selon l'une des revendications 30 ou 31, dans lequel l'agent sulfanylant est un tétrahalogénure de soufre, tel que le tétrafluorure de soufre (R^8 est F).

33. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe phosphanyle est un groupe de formule $-O-P-(R^9)_n$, dans laquelle n est 2 ou 4 et dans laquelle R^9 est un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphanylant utilisé dans la réaction.

34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel R^9 est un atome d'halogène, de préférence F.

35. Procédé selon l'une des revendications 33 ou 34, dans lequel l'agent phosphanylant est choisi parmi les pentahalogénures de phosphore, tels que le pentafluorure de phosphore PF_5 (n est 4 et R^9 est F), et les trihalogénures de phosphore, tels que le trifluorure de phosphore PF_3 et le trichlorure de phosphore (n est 2 et R^9 est F ou Cl), et leurs mélanges.

36. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le groupe phosphoryle est un groupe de formule $-P(=O)-(R^{10})_2$, dans laquelle les R^{10} sont chacun un groupe fonctionnel qui dépend de la nature de l'agent phosphorylant utilisé dans la réaction.

37. Procédé selon la revendication 36, dans lequel R^{10} est un atome d'halogène, de préférence F.

38. Procédé selon l'une des revendications 36 ou 37, dans lequel l'agent phosphorylant est un halogénure de phosphoryle, tel que le fluorure de phosphoryle $P(=O)F_3$ (R^{10} est F).

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 38, dans lequel la réaction de l'étape b est accomplie en présence d'un solvant organique non réactif ou sans dilution, c'est-à-dire sans utilisation d'un solvant, par exemple dans des cas où l'agent de formation d'anhydride est liquide et est utilisé en excès.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 39, dans lequel un sel organique d'acide méthanetrisulfonique est utilisé dans l'étape b).

41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel le sel organique d'acide méthanetrisulfonique a été préparé à l'aide d'amines tertiaires.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 41, dans lequel la réaction de l'étape b a lieu dans des conditions basiques.

43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 42, dans lequel un catalyseur base organique qui favorise la réaction de l'étape b est ajouté, par exemple les dérivés de pyridine comme la diméthylaminopyridine, la pyrrolidinopyridine et les guanidinopyridines ; les dérivés d'imidazole ; l'oxyde de triphénylphosphine ; la guanidine ; la tripropylamine ; et les bases amidines.

44. Procédé selon la revendication 43, dans lequel le catalyseur base organique est la diméthylaminopyridine, la pyrrolidinopyridine, la tripropylamine ou un mélange de celles-ci.

45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 44, dans lequel un récipient sous pression est utilisé pendant l'étape b.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 45, dans lequel l'étape de réaction b est effectuée par mélange de l'acide méthanetrisulfonique ou de son sel avec l'agent de formation d'anhydride pendant aussi longtemps que nécessaire pour produire l'anhydride mixte.

47. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 46, dans lequel le mélange prend entre environ 5 heures et environ 6 jours, de façon davantage préférée entre environ 16 heures et environ 5 jours.

48. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 47, dans lequel, pendant l'étape c, l'anhydride mixte est mis à réagir avec un agent halogénant pour produire le tris(halosulfonyl)méthane.

49. Procédé selon la revendication 48, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est le tris(fluorosulfonyl)méthane (à savoir un composé de formule (I) dans laquelle chacun de R^1, R^2 et R^3 représente un atome de fluor).

50. Procédé selon l'une des revendications 48 ou 49, dans lequel l'agent halogénant est un agent fluorant.

51. Procédé selon la revendication 50, dans lequel l'agent fluorant est choisi parmi le fluorure d'hydrogène et ses sels, de préférence d'ammonium, ammonium substitué, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, calcium, strontium, baryum, zinc, antimoine et arsenic ; les fluorures d'aluminium, les fluorures de potassium (tels que KF et KH_2F), et les hydrogéno difluorures de potassium (tels que KF et KHF_2) ; les fluorures inorganiques et organiques complexes comme les hexafluorophosphates, les hexafluorosilicates, les hexafluoroaluminates et les tétrafluoroborates ; les polyhydrogénofluorures ; les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, comme les polyhydrogénofluorures de pyridinium et de triéthylammonium, et les complexes liquides d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tels que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$), $Pyr{\times}xHF$; les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, tels que PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2 et FCOCOF, organiques et inorganiques ; le tétrafluorure de soufre et ses dérivés organiques, comme DAST, le trifluorure de diéthylaminosoufre et le trifluorure de morpholinosoufre ; le fluorure cyanurique, le fluorure d'acétyle ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de trifluoroacétyle ; le fluorure de méthanesulfonyle ; le fluorure triflique ; le fluorure de benzoyle ; le fluorure de benzènesulfonyle ; le fluorure de toluènesufonyle ; et leurs mélanges.

52. Procédé selon l'une des revendications 50 ou 51, dans lequel l'agent fluorant est choisi parmi les sels complexes d'amines avec l'acide fluorhydrique, les fluorures inorganiques et organiques réactifs et les polyhydrogénofluorures.

53. Procédé selon l'une quelconque des revendications 50 à 52, dans lequel l'agent fluorant est un complexe liquide d'amines organiques avec le fluorure d'hydrogène, tel que : $Et_3N{\times}xHF$ (de préférence $Et_3N{\times}3HF$) et $Pyr{\times}xHF$.

54. Procédé selon l'une quelconque des revendications 50 à 53, dans lequel l'agent fluorant est $Et_3N{\times}3HF$ dans lequel KHF_2 est facultativement mis en suspension.

55. Procédé selon l'une quelconque des revendications 48 à 54, dans lequel l'anhydride mixte est halogéné par mélange de celui-ci avec l'agent halogénant pendant aussi longtemps que nécessaire pour halogéner l'anhydride mixte.

56. Procédé selon la revendication 55, dans lequel le mélange prend entre environ 2 heures et environ 20 jours, de façon davantage préférée entre environ 4 heures et environ 16 heures.

57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 56, dans lequel l'étape facultative d est effectuée.

58. Procédé selon la revendication 57, dans lequel, pendant l'étape d, le dérivé halogéné est isolé sous la forme d'un acide libre ou sous la forme d'un sel organique ou inorganique.

59. Procédé selon la revendication 58, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est un composé fortement acide (par exemple, tris(fluorosulfonyl)méthane), qui est neutralisé pendant l'étape d par une base inorganique ou organique pour produire le sel organique ou inorganique.

60. Procédé selon la revendication 59, dans lequel le mélange réactionnel obtenu après halogénation est neutralisé ou rendu légèrement alcalin pour assurer que tous les acides sont dans leur forme anionique, après quoi la séparation d'anions est réalisée par l'addition de la base organique, ce qui conduit à la précipitation d'un sel organique hydrophobe comprenant un cation organique provenant de la base organique et un anion hydrophobe provenant du tris(halosulfonyl)méthane.

61. Procédé selon la revendication 60, dans lequel le sel organique hydrophobe est ensuite isolé par filtration ou par extraction par un solvant organique non miscible à l'eau.

62. Procédé selon l'une quelconque des revendications 59 à 61, dans lequel la base organique est choisie parmi les sels de monoalkylammonium, de dialkylammonium, de trialkylammonium, de tétraalkylammonium (de préférence le bromure de tétrabutylammonium), les sels de tétraalkylphosphonium et leurs mélanges.

63. Procédé selon l'une quelconque des revendications 59 à 62, dans lequel un sel d'ammonium quaternaire immobilisé sur résine - une résine échangeuse d'anions est utilisé.

64. Procédé selon l'une quelconque des revendications 59 à 63, dans lequel le tris(halosulfonyl)méthane est isolé sous la forme d'un sel organique hydrophobe.

65. Procédé selon la revendication 64, dans lequel le sel organique hydrophobe est sous la forme d'un tris(halosulfonyl)méthide.

66. Procédé selon la revendication 65, dans lequel le sel organique hydrophobe comprend en outre un sel organique de l'anion de l'agent de formation d'anhydride.

67. Procédé selon l'une des revendications 64 ou 65, dans lequel le bromure de tétrabutylammonium est utilisé comme base organique, et le sel organique hydrophobe résultant comprend le tris(halosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium, de préférence le tris(fluorosulfonyl)méthide de tétrabutylammonium.

68. Procédé selon la revendication 67, dans lequel le sel organique hydrophobe comprend en outre le triflate de tétrabutyl ammonium.

69. Procédé selon l'une quelconque des revendications 64 à 68, dans lequel le sel organique hydrophobe est encore mis à réagir avec une base métallique appropriée pour produire un sel inorganique.

70. Procédé selon la revendication 69, dans lequel la base métallique est choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoxydes, les amides substitués, les alkyl métaux et les réactifs de Grignard.

71. Procédé selon l'une des revendications 69 ou 70, dans lequel le sel organique hydrophobe est mélangé avec une solution d'au moins 1 équivalent de la base métallique, de préférence une base alcaline ou alcalino-terreuse, de façon davantage préférée LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ou un alcoxyde de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al ou Zn.

72. Procédé selon l'une quelconque des revendications 58 à 71, dans lequel le sel organique ou inorganique est purifié à l'aide d'une cristallisation et tout procédé d'extraction sélective approprié.

73. Procédé selon l'une quelconque des revendications 64 à 68, dans lequel le sel organique hydrophobe est dissous dans de l'acide sulfurique concentré froid, puis les composés volatils, retirés par distillation à pression diminuée, après quoi le distillat est directement fractionné pour obtenir l'acide pur.

74. Procédé selon la revendication 73, dans lequel le sel organique hydrophobe comprend non seulement le sel organique hydrophobe tris(halosulfonyl)méthide, mais encore un sel organique hydrophobe comprenant l'anion de l'agent de formation d'anhydride (de préférence les anions triflate), de telle sorte que du tris(halosulfonyl)méthane est un produit, alors qu'un acide de l'agent de formation d'anhydride (de préférence l'acide triflique) est un produit secondaire du produit ci-dessus.

75. Procédé selon la revendication 74, dans lequel l'acide de l'agent de formation d'anhydride (de préférence l'acide triflique) est ensuite transformé en un anhydride (de préférence l'anhydride triflique).

76. Procédé de purification d'acide méthanetrisulfonique brut, comprenant les étapes consistant à :

    a) neutraliser l'acide méthanetrisulfonique brut avec une base, ce qui provoque une précipitation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique ;

    b) recristalliser le sel d'acide méthanetrisulfonique ; et

    c) faire passer une solution du sel recristallisé à travers une colonne échangeuse d'ions acide pour obtenir une solution aqueuse d'acide méthanetrisulfonique purifié.

77. Procédé selon la revendication 76, dans lequel le procédé est tel que défini à l'étape a2 conformément à l'un quelconque des points 4 à 13.

78. Procédé selon l'une des revendications 76 ou 77, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de synthèse de l'acide méthanetrisulfonique pour produire le mélange d'acide méthanetrisulfonique.

79. Procédé selon l'une quelconque des revendications 76 à 78, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de préparation d'un sel d'acide méthanetrisulfonique avec l'acide méthanetrisulfonique purifié.

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/056380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 303/02(2006.01)i; ***C07C 309/80***(2006.01)i; ***C07C 303/44***(2006.01)i; ***C07C 309/05***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3187487 A1 (NAT INST ADVANCED IND SCIENCE & TECH [JP]) 05 July 2017 (2017-07-05) page 6, lines 1-12	1-75
A	GERHARD KLÖTER ET AL. "Tris(fluorsulfonyl)methan, HC(SO2F)3" *ANGEWANDTE CHEMIE,* DE, Vol. 92, No. 11, 01 November 1980 (1980-11-01), pages 954-955 DOI: 10.1002/ange.19800921126 ISSN: 0044-8249, XP055675440 cited in the application page 954, column 1	1-75

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 September 2020	**12 November 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Seitner, Irmgard** Telephone No.

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/056380

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-75
A process for the production of tris(halosulfonyl)methane or a salt thereof according to claim 1

2. claims: 76-79
A process for the purification of raw methanetrisulfonic acid according to claim 76

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **1-75**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2020/056380

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 3187487 A1	05 July 2017	CN 106715389 A	24 May 2017
		EP 3187487 A1	05 July 2017
		JP 6370911 B2	08 August 2018
		JP WO2016031961 A1	08 June 2017
		KR 20170046698 A	02 May 2017
		US 2017256820 A1	07 September 2017
		WO 2016031961 A1	03 March 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2020/056380

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C303/02 C07C309/80 C07C303/44 C07C309/05
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 3 187 487 A1 (NAT INST ADVANCED IND SCIENCE & TECH [JP]) 5 juillet 2017 (2017-07-05) page 6, lignes 1-12 -----	1-75
A	GERHARD KLÖTER ET AL: "Tris(fluorsulfonyl)methan, HC(SO2F)3", ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 92, no. 11, 1 novembre 1980 (1980-11-01), pages 954-955, XP055675440, DE ISSN: 0044-8249, DOI: 10.1002/ange.19800921126 cité dans la demande page 954, colonne 1 -----	1-75

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 septembre 2020	12/11/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seitner, Irmgard

Demande internationale n°
PCT/IB2020/056380

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Cadre n°. II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectueé, en particulier :

3. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pasrédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n°. III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}:

4. ☒ Aucunes taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}:
1-75

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.

☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-75

   Procédé de production de tris(halosulfonyl)méthane ou d'un sel de celui-ci selon la revendication 1

   ---

2. revendications: 76-79

   Procédé de purification d'acide méthanetrisulfonique brut selon la revendication 76

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2020/056380

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3187487 A1	05-07-2017	CN 106715389 A	24-05-2017
		EP 3187487 A1	05-07-2017
		JP 6370911 B2	08-08-2018
		JP WO2016031961 A1	08-06-2017
		KR 20170046698 A	02-05-2017
		US 2017256820 A1	07-09-2017
		WO 2016031961 A1	03-03-2016