

(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
31 janvier 2008 (31.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/012433 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 303/00 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/001276

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2007 (25.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0606881 27 juillet 2006 (27.07.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq,
F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **BESSON,
Bernard** [FR/FR]; 984, route de Strasbourg, F-01700 Les
Echets (FR).

(74) Mandataires : **DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude** etc.;
Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40,
rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A SULPHONIC ACID ANHYDRIDE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN ANHYDRIDE D'ACIDE SULFONIQUE

(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing a sulphonic acid anhydride, and more particularly to the preparation of triflic anhydride. The process for preparing a sulphonic acid anhydride according to the invention is characterized in that it comprises reacting a sulphonic acid or a mixture of two sulphonic acids with a reactant exhibiting pseudo acid halide tautomerism with at least one carbon atom which is involved in the tautomerism bearing two halogen atoms.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un anhydride d'acide sulfonique et plus particulièrement la préparation de l'anhydride triflique. Le procédé de préparation d'un anhydride d'acide sulfonique selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un acide sulfonique ou d'un mélange de deux acides sulfoniques avec un réactif présentant la tautomérie pseudohalogénure d'acide avec au moins un atome de carbone engagé dans la tautomérie qui porte deux atomes d'halogène.



WO 2008/012433 A2

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ANHYDRIDE D'ACIDE SULFONIQUE.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un
5 anhydride d'acide sulfonique.

Elle concerne la préparation d'un anhydride symétrique ou mixte.

Elle vise plus particulièrement la préparation d'anhydride dérivé d'un
superacide sulfonique.

Plus spécifiquement, l'invention vise la préparation d'anhydride
10 trifluorométhanesulfonique dénommé également « anhydride triflique ».

Les superacides sulfoniques, c'est-à-dire ceux dont la constante de
Hammett est au moins égale à 12, avantageusement à 13, sont de plus en
plus utilisés comme intermédiaires de synthèse, et, notamment, pour former
15 des groupes partants particulièrement réactifs.

Ces acides sulfoniques superacides sont en général des acides
sulfoniques dont le soufre porte une fonction fluorée, en général un groupe
portant un motif difluorométhylène reliant le soufre de la fonction sulfonique au
reste de la molécule de l'acide.

Pour greffer ces groupes sulfonyle on peut utiliser les halogénures de
sulfonyle. Toutefois, ces halogénures de sulfonyle présentent certaines
difficultés d'emploi. Le groupe fluorure de sulfonyle est relativement peu
réactif. Le chlorure et le bromure ont des propriétés oxydantes, c'est-à-dire
respectivement chlorantes ou bromantes, qui les rendent difficiles d'emploi
25 pour un grand nombre d'applications.

C'est pourquoi l'anhydride, qu'il soit symétrique, ou mixte, reste un moyen
de greffer des groupes sulfonyle, sans ces inconvénients.

Toutefois, la synthèse de ces anhydrides sulfoniques reste très difficile, et
la seule technique réellement efficace trouvée à ce jour réside dans la mise en
30 contact des acides sulfoniques visés par la présente invention avec de
l'anhydride phosphorique (P_2O_5). On peut se référer notamment aux brevets
US 5 004 829 et US 5 808 149.

La réaction de déshydratation entre deux molécules d'acide sulfonique
marche bien mais la quantité d'acide phosphorique et la difficulté de choisir un
35 solvant adéquat rendent l'opération particulièrement difficile et coûteuse dans
sa mise en œuvre, notamment en raison des problèmes d'agitation qu'il
convient de régler dans un milieu qui est particulièrement agressif.

L'objectif de la présente invention est de fournir un procédé palliant les inconvénients précités.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un anhydride d'acide sulfonique caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un acide sulfonique ou d'un mélange de deux acides sulfoniques avec un réactif présentant la tautomérie pseudohalogénure d'acide avec au moins un atome de carbone engagé dans la tautomérie qui porte deux atomes d'halogène.

10

Dans le présent texte, on entend par « halogène », le fluor, le chlore ou le brome et plus particulièrement l'atome de chlore.

On entend par « groupe halophore », un atome de carbone qui porte un ou deux ou trois atomes d'halogène.

15

Par « groupe gem-dihalogéné », on entend un groupe avec deux atomes d'halogène sur le même atome de carbone.

Conformément au procédé de l'invention, il est possible de former une fonction anhydride sulfonique à partir de groupes sulfoniques par élimination d'une molécule d'eau grâce à la présence d'une molécule présentant la tautomérie pseudohalogénure d'acide.

20

De telles molécules sont bien décrites dans la littérature, en particulier par M. Vivekananda Bhatt et al (Indian Journal of Chemistry, 19B, June 1980, pp. 437-486).

Ainsi, intervient dans la procédé de l'invention, un réactif dont la caractéristique est d'avoir dans les conditions réactionnelles une forme tautomère de type pseudohalogénure c'est-à-dire une structure cyclique.

25

Un composé organique peut présenter pour une même formule chimique, une ou plusieurs structures électroniques qui sont en équilibre.

Les tautomères sont des composés organiques interchangeables par tautomérisation.

30

La tautomérie pseudohalogénure d'acide à partir d'un halogénure d'acide est la création d'un composé cyclique comprenant un pont oxygène entre un groupe gem-dihalogéné et un groupe carbonyle (ou sulfonyle) ou un groupe gem-dihalogéné et un groupe halophore qui est un atome de carbone monohalogéné ou un groupe gem-dihalogéné.

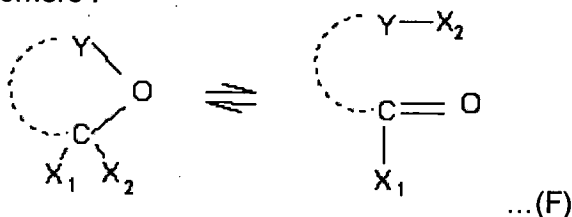
35

Le réactif de l'invention, dénommé de manière simplifiée dans la suite du texte par « réactif », doit posséder une forme tautomère de type

pseudohalogénure mais également l'atome de carbone qui est engagé dans la tautomérie porte deux atomes d'halogène.

Conformément au procédé de l'invention, le réactif doit posséder une forme tautomère de type cyclique qui comprend le motif suivant en équilibre avec sa forme tautomère :

5 avec sa forme tautomère :



dans ladite formule (F),

- Y représente l'un des groupes suivants :

- . CO,
- 10 . SO₂
- . CX₁', X₂'

- X₁, X₂, représentent un atome d'halogène, de préférence X₁, X₂ représentent tous deux un atome de chlore,

- X₁', X₂', représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, et
15 au plus l'un de X₁' et X₂' représentent un atome d'hydrogène,

- le demi cercle symbolisé par des tirets représente un groupe divalent comprenant de 2 à 4 atomes de carbone :

- . qui est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins une double liaison
- 20 . ou qui fait partie d'un ou de deux cycles insaturés ou aromatiques.

Par « cycle insaturé », on entend dans le présent texte, un cycle hydrocarboné ayant 5 ou 6 atomes de carbone, de préférence 6 atomes, comprenant une ou deux doubles liaisons.

Par « cycle aromatique », on entend dans le présent texte, un cycle ou
25 un bicyclic hydrocarboné aromatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence un cycle benzénique.

Dans la formule (F), le demi cercle symbolise les atomes qui sont présents dans l'hétérocycle permettant d'obtenir la tautomérie.

Ainsi, l'invention n'exclut pas d'autres structures aliphatiques ou
30 aromatiques dès lors que l'on puisse obtenir la structure hétérocyclique permettant d'obtenir la tautomérie.

De même l'invention n'exclut pas la présence de substituants sur les liaisons vacantes des doubles liaisons ou sur le cycle dans la mesure où ils ne réagissent pas. On peut citer notamment les groupes alkyle ou alkoxy C₁-C₄
35 ou les atomes d'halogène, de préférence de chlore ou de brome.

Il apparaît que les fonctions présentes dans le motif de formule (F) doivent être topologiquement proches de manière à être jointes par ledit pont oxygène formant ainsi un hétérocycle d'au plus 7 atomes, préférentiellement de 5 ou 6 atomes.

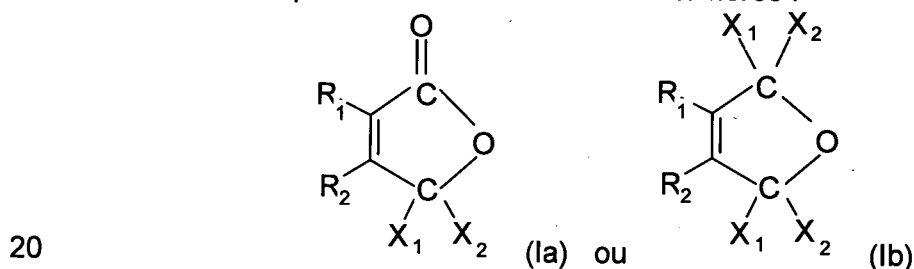
- 5 Avantageusement, dans une chaîne hydrocarbonée aliphatique, le groupe halophile CX_1X_2 est en position γ ou δ par rapport à Y, de préférence en position γ .

10 Dans la formule (F), le demi-cercle représenté par des tirets représente préférentiellement une chaîne aliphatique comprenant une ou deux doubles liaisons, de préférence une liaison éthylénique.

Lorsque une ou deux doubles liaisons sont incluses dans un ou deux cycles, dans la formule (F), le demi-cercle représenté par des tirets représente préférentiellement un groupe aromatique tel qu'un groupe 1,2-phénylène ou un groupe 1,2-naphtyldiyle ou un groupe 1,8-naphtyldiyle.

- 15 Comme mentionné précédemment, les liaisons vacantes de la double liaison ou les positions libres des réactifs comprenant un cycle peuvent porter un substituant par exemple des atomes d'halogène.

Ainsi, une première classe de réactifs préférés répondent aux formules suivantes en équilibre avec leurs formes tautomères :

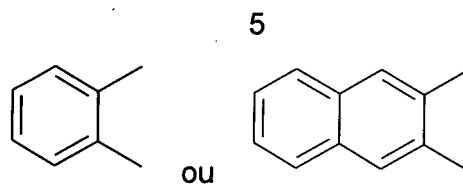


dans lesdites formules :

- R_1 , R_2 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un atome d'halogène,
- ou R_1 et R_2 , sont liés pour former un groupe 1,2-phénylène ou un
- 25 groupe 1,2-naphtyldiyle,
- X_1 , X_2 , représentent un atome d'halogène, de préférence X_1 , X_2 représentent tous deux un atome de chlore.

Ainsi, les réactifs préférés mis en œuvre dans le procédé de l'invention répondent à la formule (la) ou (lb) (et leurs formes tautomères) dans laquelle

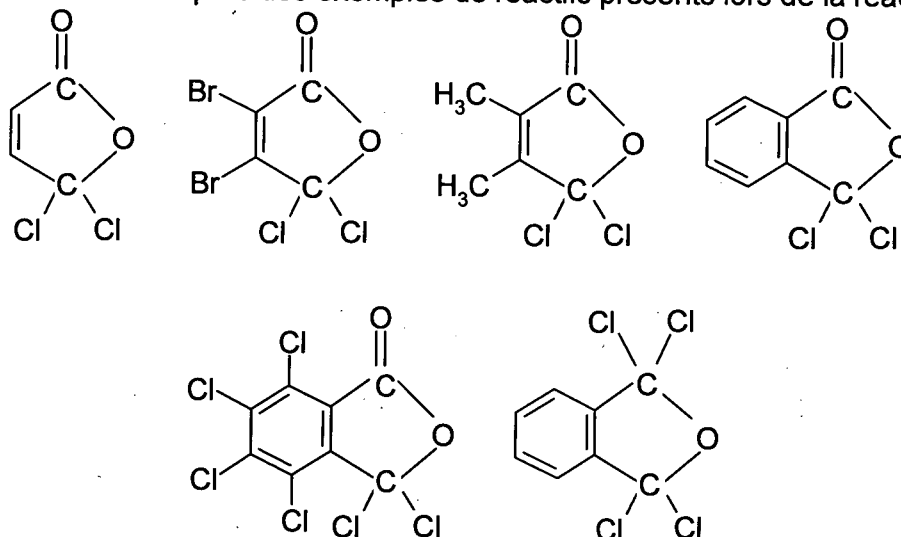
30 R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou R_1 et R_2 sont liés pour former l'un des groupes suivants :



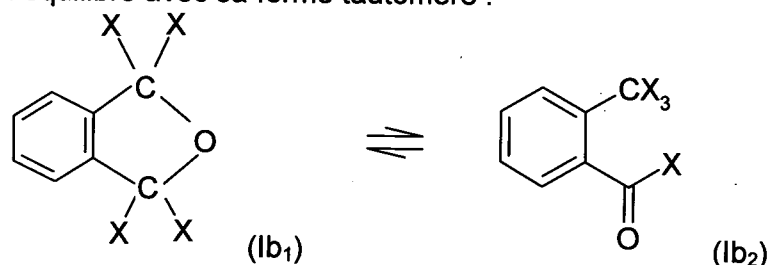
Comme mentionné précédemment, l'invention inclut le cas où les cycles aromatiques portent des substituants. N'importe quel substituant peut être présent dans la mesure où ils ne gênent pas l'obtention du produit souhaité.

5 Des exemples ont été donnés ci-dessus.

On donne ci-après des exemples de réactifs présents lors de la réaction :



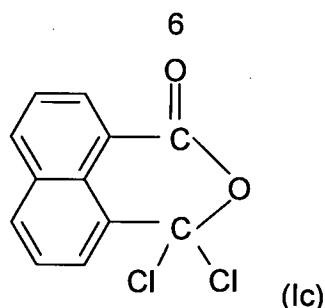
10 Le réactif qui est préféré, comprend le motif représenté par la formule suivante en équilibre avec sa forme tautomère :



dans lesdites formules, X est un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore.

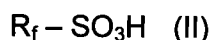
15 Une autre classe de réactifs préférés sont ceux dans lesquels les groupes fonctionnels Y et CX₁X₂ sont portés par un atome de carbone appartenant à deux cycles benzéniques différents mais qui sont ortho-condensés.

20 Un exemple de ce type de réactif est donné par celui qui répond à la formule (Ic) suivante :



Les différents réactifs sont des produits connus, disponibles dans le commerce ou décrits dans la littérature notamment par M. Vivekananda Bhatt et al (loc. cit).

- 5 Pour ce qui est de l'acide sulfonique, il peut être représenté par la formule suivante :



dans ladite formule :

- 10 - R_f représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone comprenant ou non au moins un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor,

Dans la formule (II), R_f représente préférentiellement un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et plus particulièrement :

- 15 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle ou cycloalcényle, ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
 20 - un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence un groupe phényle ou un groupe naphtyle,
 - un groupe arylalkyle ayant de 7 à 20 atome de carbone, de préférence un groupe benzyle.

25 Les différents groupes précités, alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou arylalkyle peuvent être substitués par un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas la réaction. Comme exemples plus particuliers de substituants, on peut mentionner entre autres, les atomes d'halogène, de préférence fluor, chlore, brome.

30 Plus précisément, dans la formule (II), R_f représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone et plus particulièrement :

- un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 , et plus préférentiellement un groupe méthyle ou éthyle,

- un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, mono-, poly- ou per- halogéné ayant de 1 à 23 atomes d'halogène, de préférence un groupe CF₃,
- un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence un groupe cyclohexyle,
- un groupe cycloalkyle éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné, ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
- un groupe phényle,
- un groupe phényle mono-, poly- ou per-halogéné,
- un groupe phényle substitué par au moins un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné ou un groupe nitro ou nitrile ;
- un groupe aryle éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

- 15 Plus préférentiellement, R_f représente un groupe méthyle, phényle, tolyle, un groupe CF₃, C₄F₉ ou un groupe phényle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène de préférence de fluor, ou par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₂ mono-, poly- ou per- fluoré.

- 20 Comme exemples d'acides sulfoniques, on peut mentionner notamment les acides halogénosulfoniques, de préférence l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide perfluoroéthanesulfonique, l'acide perfluorobutanesulfonique, l'acide perfluorooctanesulfonique ; les acides sulfoniques aliphatiques de préférence l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique ; les acides sulfoniques
- 25 aromatiques de préférence l'acide benzènesulfonique, les acides toluènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques.

Parmi ces acides, on met en œuvre préférentiellement l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique.

- 30 Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le réactif défini selon l'invention avec l'acide sulfonique.

La quantité de réactif mis en œuvre est généralement fonction du nombre de groupes gem-dihalogénés présents dans la formule (I) et engagés dans la réaction de tautométrie.

- 35 Ainsi, dans le cas d'un réactif comprenant un groupe gem-dihalogéné comme dans la formule (Ia) ou (Ic), la quantité de ce dernier mis en œuvre est telle que le rapport entre le nombre de moles de réactif comprenant un groupe gem-dihalogéné, de préférence de formule (Ia) ou (Ic) et le nombre de moles

d'acide sulfonique est choisi avantageusement entre 0,5 et 1, de préférence entre 0,5 et 0,7.

Lorsque le réactif comprend deux groupes gem-dihalogénés, la quantité de ce dernier mis en œuvre est telle que le rapport entre le nombre de moles de réactif comprenant deux groupes gem-dihalogénés, de préférence de formule (Ib) et le nombre de moles d'acide sulfonique est choisi avantageusement entre 0,25 et 0,5, de préférence entre 0,25 et 0,35.

La réaction peut être menée en présence de solvants inertes vis-à-vis des deux réactifs et des produits de la réaction.

Comme exemples de solvants susceptibles d'être utilisés, on peut citer notamment les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, de préférence l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le dodécane, le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, les diéthylbenzènes, les triméthylbenzènes, le cumène, le pseudocumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso[®].

On préfère toutefois conduire le procédé de l'invention en l'absence de solvants organiques.

La réaction est menée sous pression ordinaire mais il ne s'agit pas d'un point critique. La réaction est avantageusement conduite à une température comprise entre 80°C et 180°C, de préférence entre 100°C et 150°C.

La température optimale se situe entre 110°C et 140°C.

Le procédé est simple à mettre en œuvre. On mélange le réactif et l'acide sulfonique dans un ordre quelconque généralement à température ambiante (le plus souvent entre 15°C et 25°C) puis l'on augmente la température jusqu'à dégagement de l'acide halohydrique, de préférence l'acide chlorhydrique qui se forme au cours de la réaction.

Un mode préféré consiste à porter le réactif à la température réactionnelle choisie, puis à y ajouter progressivement, de préférence par coulée, l'acide sulfonique.

Le procédé de l'invention peut être conduit en continu par exemple dans un appareil de distillation à court temps de séjour (comme par exemple l'appareil LUWA[®]).

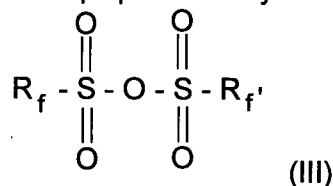
Il peut être conduit également d'une manière discontinue, dans un réacteur classique équipé de moyens d'agitation et de chauffage surmonté d'une colonne de distillation.

La température de la réaction peut être contrôlée, soit à l'aide d'un échangeur thermique, soit par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe dont il serait muni.

Comme fluides caloporteurs convenant à l'invention, on peut mentionner notamment l'eau ou bien un solvant organique tel que choisi parmi les esters lourds d'acides carboxyliques (par exemple, le phtalate d'octyle), les éthers aromatiques comme l'oxyde de biphényle et/ou l'oxyde de benzyle, le diphényle, les terphényles, les autres polyphényles éventuellement partiellement hydrogénés, les huiles paraffiniques et/ou naphténiques, résidus de distillation du pétrole etc...

Le flux gazeux recueilli, en tête de colonne, comprenant de l'acide halohydrique est condensé par passage dans un ou plusieurs échangeurs thermiques refroidis par de l'eau, de l'eau glycolée ou bien tout autre caloporteur compatible avec la température de refroidissement choisie.

Conformément au procédé de l'invention, on obtient un anhydride sulfonique symétrique ou mixte qui peut être symbolisé par la formule (III) :



dans ladite formule,

- R_f' a la signification donnée pour R_f,
- R_f est identique à R_f' dans le cas des anhydrides symétriques,
- et R_f est différent de R_f' dans le cas des anhydrides mixtes.

La récupération de l'anhydride sulfonique formé à partir du milieu réactionnel relève de la compétence de l'Homme du Métier.

En fonction du point d'ébullition de l'anhydride sulfonique formé, plusieurs modes de récupération peuvent être envisagés.

Dans le cas de l'anhydride triflique, ce dernier constitue un flux gazeux avec l'acide halohydrique qui est récupéré par condensation dans un échangeur. L'acide halohydrique est envoyé sur une colonne d'abattage à la soude.

Si la température d'ébullition de l'anhydride sulfonique formé est supérieure à celle de la température de réaction, l'anhydride sulfonique reste dans le milieu réactionnel, en pied de distillation tandis que l'acide halohydrique est récupéré en tête de distillation.

Si l'anhydride sulfonique formé reste en pied de distillation, celui peut être récupéré subséquemment par tout moyen approprié en particulier par distillation, le plus souvent par distillation sous pression réduite.

On donne ci-après des exemples de réalisation donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Dans les exemples, les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

- RO = o-trichlorométhylchlorure de benzoyle,
- TA = acide trifluorométhanesulfonique = acide triflique,
- TAA = anhydride trifluorométhanesulfonique = anhydride triflique,
- PA = anhydride phtalique.

Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de produit formées et le nombre de moles de substrat engagées.

15 EXEMPLES

Exemple 1

Préparation de l'anhydride triflique.

On opère dans un réacteur de 250 ml chauffé par une double enveloppe et équipé d'une agitation mécanique centrale, d'une ampoule de coulée et d'un col de cygne alimentant une recette refroidie à 15°C et respirant à l'atmosphère via a) un piège à carboglace b) un flacon laveur contenant une solution de soude.

On charge 73 g de RO qui constitue le "pied" du mélange réactionnel : l'o-trichlorométhylchlorure de benzoyle mis en œuvre est en équilibre avec sa forme tautomère pseudochlorure dans un rapport molaire 20/80.

On chauffe ce pied à 120°C.

On alimente progressivement 157 g d'acide triflique à partir de l'ampoule de coulée en 3 heures en maintenant la température de la masse réactionnelle entre 115 et 135°C.

Dès le début de la coulée on observe le dégagement d'HCl et après environ 15 min, on condense du TAA brut.

On finit l'épuisement du flux d'HCl en vapeurs organiques en les condensant dans le piège à carboglace.

Après la fin de l'alimentation on épuise le culot résiduel par 5 min de chauffage à 140°C. On arrête la réaction quand plus rien ne distille.

On recueille le TAA brut (condensat et piégeat), le culot réactionnel et la solution de lavage.

Ils sont analysés par les méthodes appropriées (RMN du Fluor, chromatographie ionique et potentiométrie).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- RR en anhydride triflique : 91, 4 % en moles,
- 5 - RR en chlorure de trifluorométhylsulfonyle : 0,34 % en mole,
- RR en triflate de trifluorométhyle : 0,07 % en mole.

Exemples 2 et 3

Essais comparatifs A à O

- 10 On effectue une série d'essais de type qualitatif afin de mettre en évidence l'influence de la nature du réactif mis en œuvre.

Avant de détailler les exemples et essais, on fait une description de l'appareillage utilisé et du protocole opératoire suivi.

Appareillage utilisé.

- 15 L'appareillage utilisé est un four à gradient de température BUCHI® (Glass oven B 580).

Il se présente sous la forme d'un four tubulaire en verre dans lequel est introduit un ballon réacteur monocol auquel sont connectés deux ballons récepteurs.

- 20 L'ensemble est solidaire et peut être mis en rotation par l'intermédiaire d'un moteur.

Les produits légers issus de la réaction sont piégés en sortie par de la carboglace dans deux ballons récepteurs.

- 25 L'émission éventuelle de gaz est contrôlée visuellement par compte-bulles.

Mode opératoire :

Les réactifs sont pesés sous hotte dans le ballon réacteur (poids maxi de 10 g).

- 30 Le ratio molaire entre l'acide sulfonique et le réactif est précisé dans les tableaux suivants.

Les deux ballons récepteurs sont ajoutés en ligne et l'ensemble est maintenu par des clips métalliques.

Le ballon réacteur et le premier ballon récepteur sont insérés dans le four à gradient de température.

- 35 Le deuxième ballon récepteur est placé à l'extérieur est refroidi par de la carboglace.

L'ensemble des ballons est mis en rotation et la température du four est graduellement portée par palier de 10 degrés jusqu'à une température

légèrement inférieure à la température de distillation du composé le plus volatil.

La température est maintenue pendant trente minutes et l'on contrôle visuellement la formation de gaz et la distillation de composés piégeables.

- 5 En fin de maintien, la température est redescendue à l'ambiante et le distillat recueilli dans le ballon récepteur extérieur au four est analysé par RMN ou par chromatographie ionique.

Essais A à K

- 10 Dans ces essais, on met en œuvre comme acide sulfonique, l'acide triflique et comme réactifs, des chlorures d'acides mono- et difonctionnels.

Les résultats sont consignés dans le tableau (I).

Tableau (I)

Réf. essai	Nature du réactif	Température d'ébullition	Ratio acide sulfonique /réactif	Distillation
A	Chlorure de benzoyle	198°C	2	non
B	Chlorure de pivaloyle	105°C	1	non
C	Chlorure de propionyle	77 - 79°C	1	non
D	Chlorure d'acétyl	52°C	1	non
E	Chlorure de trichloroacétyl	115°C	1	non
F	Chlorure d'adipoyle	106°C 2 mm Hg	1	non
G	Chlorure de succinyle	190°C	1	non
H	Chlorure de malonyle	54°C 19 mm Hg	1	non
I	Chlorure d'oxalyle	62 - 63°C	1	non
J	Chlorure de téréphtaloyle	266°C	2	non
K	Chlorure d'isophtaloyle	276°C	2	non

- 15 On n'observe pas de distillat. Il n'y a donc pas formation d'anhydride triflique.

Essais L à N

- 20 Dans ces essais, on met en œuvre comme acide sulfonique, l'acide triflique et comme réactif, un composé présentant une fonction trichlorométhyle.

Les résultats sont consignés dans le tableau (II).

Tableau (II)

Réf. essai	Nature du réactif	Température d'ébullition	Ratio acide sulfonique /réactif	Distillation
L	1,4-bis-trichlorométhyl-benzène	312°C	2	non
M	Trichlorotoluène	219-223°C	2	non
N	4-chlorotrichloro-méthylbenzène	245°C	1	non

On n'observe pas de distillat. Il n'y a donc pas formation d'anhydride triflique.

Essai O

Dans cet essai, on met en œuvre comme acide sulfonique, l'acide triflique et comme réactif, un composé présentant un carbone gem dichloré non impliqué dans une tautomérie pseudo chlorure d'acide.

Les résultats sont consignés dans le tableau (III).

Tableau (III)

Réf. essai	Nature du réactif	Ratio acide sulfonique /réactif	Distillation
O	2-2 dichlorobenzodioxole	1	non

On n'observe pas de distillat. Il n'y a donc pas formation d'anhydride triflique.

Exemple 2

Dans cet exemple, on met en œuvre comme acide sulfonique, l'acide triflique et comme réactif, un composé présentant au moins un atome de carbone gem dichloré impliqué dans une tautomérie pseudochlorure d'acide.

Les résultats sont consignés dans le tableau (IV) :

Tableau (IV)

Réf. essai	Nature du réactif	Température d'ébullition	Ratio acide sulfonique /réactif	Distillation
2	Chlorure de 2-trichlorométhylbenzoyle	>150°C	2	oui

Le distillat recueilli est analysé par spectroscopie de résonance magnétique du fluor. Il est constitué essentiellement d'anhydride triflique.

5

Exemple 3

Dans cet exemple, l'acide sulfonique mis en œuvre est l'acide méthanesulfonique et le réactif est celui de l'exemple 2.

Les résultats sont consignés dans le tableau (V) :

10

Tableau (V)

Réf. essai	Nature du réactif	Température d'ébullition	Ratio acide sulfonique /réactif
3	Chlorure de 2-trichlorométhylbenzoyle	167°C 10 mm de Hg	2

Dans cet exemple, il n'y a pas de distillat mais on a observé un dégagement gazeux acide et l'analyse du produit résiduel blanc dans le ballon réacteur montre qu'il est constitué pour partie par de l'anhydride méthanesulfonique et par de l'anhydride phtalique.

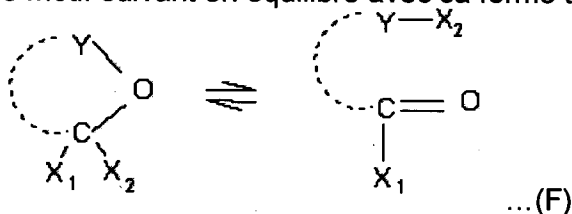
15

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un anhydride d'acide sulfonique, caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un acide sulfonique ou d'un mélange de
 5 deux acides sulfoniques avec un réactif présentant la tautomérie pseudohalogénure d'acide avec au moins un atome de carbone engagé dans la tautomérie qui porte deux atomes d'halogène.

2 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'halogène
 10 est le fluor, le chlore ou le brome, de préférence l'atome de chlore.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le réactif possède le motif suivant en équilibre avec sa forme tautomère :



15 dans ladite formule (F),

- Y représente l'un des groupes suivants :

- . CO,
- . SO₂
- . CX₁', X₂'

20 - X₁, X₂, représentent un atome d'halogène, de préférence X₁, X₂ représentent tous deux un atome de chlore,

- X₁', X₂' représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, et au plus l'un de X₁' et X₂' représentent un atome d'hydrogène,

25 - le demi cercle symbolisé par des tirets représente un groupe divalent comprenant de 2 à 4 atomes de carbone :

- . qui est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins une double liaison
- . ou qui fait partie d'un ou de deux cycles insaturés ou aromatiques.

30 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé par le fait que le demi-cercle représenté par des tirets dans la formule (F), est une chaîne aliphatique hydrocarbonée comprenant une ou deux doubles liaisons ou une ou deux doubles liaisons sont incluses dans un ou deux cycles.

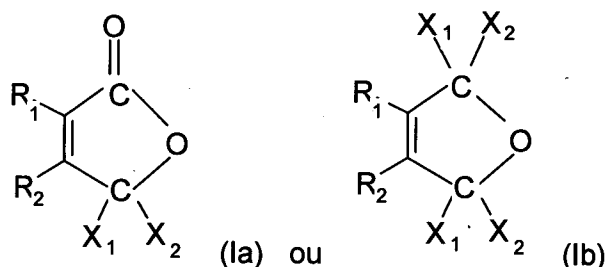
5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que le demi-cercle représenté par des tirets dans la formule (F) représente une liaison éthylénique ou un groupe 1,2-phénylène ou un groupe 1,2-naphtyldiyle ou un groupe 1,8-naphtyldiyle.

5

6 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le demi-cercle représenté par des tirets dans la formule (F) est une chaîne hydrocarbonée aliphatique dans laquelle le groupe halophore CX_1X_2 est en position γ ou δ par rapport à Y, de préférence en position γ .

10

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les réactifs répondent aux formules suivantes en équilibre avec leurs formes tautomères :



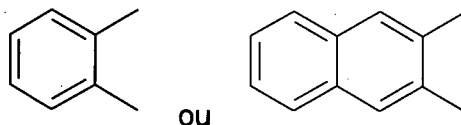
15 dans lesdites formules :

- R_1 , R_2 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un atome d'halogène,
- ou R_1 et R_2 , sont liés pour former un groupe 1,2-phénylène ou un groupe naphtyldiyle-1,2,

20 - X_1 , X_2 , représentent un atome d'halogène, de préférence X_1 , X_2 représentent tous deux un atome de chlore.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le réactif répond à la formule (la) ou (lb) (et leurs formes tautomères) dans laquelle R_1 , R_2 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou R_1 et R_2 sont liés pour former l'un des groupes suivants :

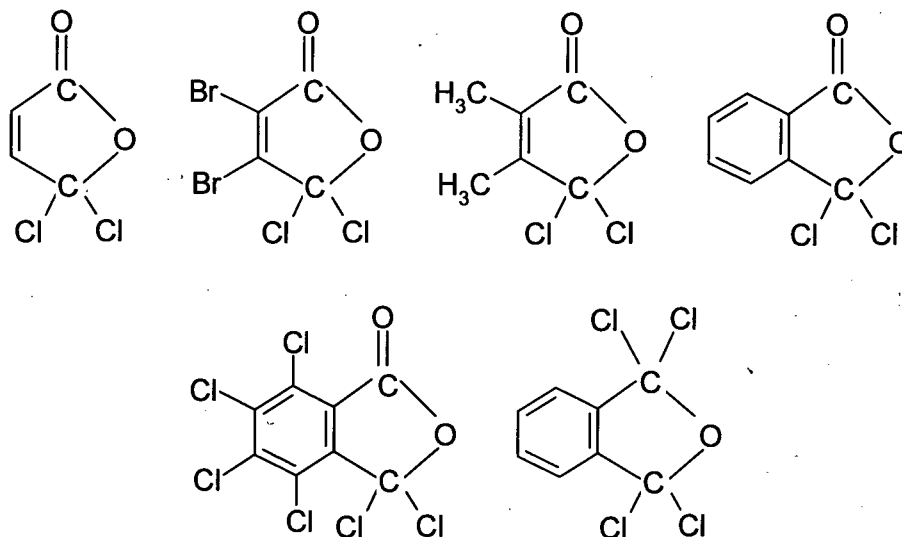
25



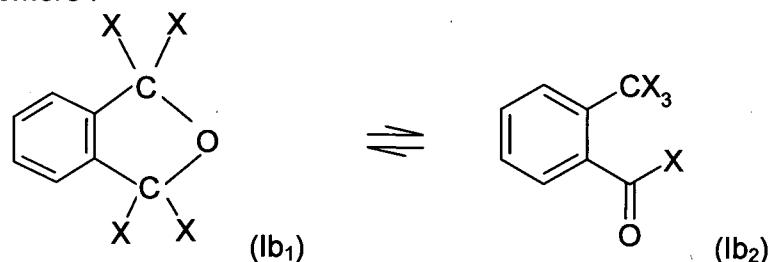
9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que le réactif répond à l'une des formules suivantes :

30

17



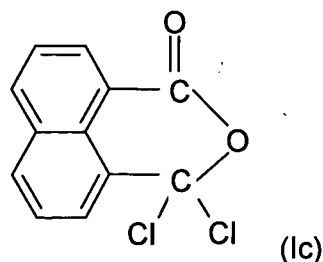
- 5 10 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le réactif comprend le motif représenté par la formule suivante en équilibre avec sa forme tautomère :



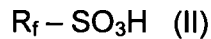
- 10 dans lesdites formules, X est un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore.

- 11 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé par le fait que le réactif comprend des groupes fonctionnels Y et CX₁X₂ qui sont portés par un atome, de carbone appartenant à deux cycles benzéniques différents mais qui sont ortho-condensés.

- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que le réactif répond à la formule suivante :



13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que l'acide sulfonique répond à la formule suivante :



dans ladite formule :

- 5 - R_f représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone comprenant ou non au moins un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor.
- 10 14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le groupe hydrocarboné R_f est choisi parmi :
- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
 - 15 - un groupe cycloalkyle ou cycloalcényle, ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
 - un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence un groupe phényle ou un groupe naphtyle,
 - un groupe arylalkyle ayant de 7 à 20 atome de carbone, de préférence
 - 20 un groupe benzyle.
- 15 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'acide sulfonique répond à la formule (II) dans laquelle R_f représente :
- 25 - un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 , et plus préférentiellement un groupe méthyle ou éthyle,
 - un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 , mono-, poly- ou per- halogéné ayant de 1 à 23 atomes d'halogène, de préférence un groupe CF_3 ,
 - un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence
 - 30 un groupe cyclohexyle,
 - un groupe cycloalkyle éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné, ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
 - un groupe phényle,
 - un groupe phényle mono-, poly- ou per-halogéné,
 - 35 - un groupe phényle substitué par au moins un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 , éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné ou un groupe nitro ou nitrile ;

- un groupe aryle éventuellement mono-, poly- ou per-halogéné, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

- 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'acide sulfonique répond à la formule (II) dans laquelle R_f représente un groupe méthyle, phényle, tolyle, un groupe CF_3 , C_4F_9 ou un groupe phényle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène de préférence de fluor, ou par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_2 mono-, poly- ou per- fluoré.
- 17 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'acide sulfonique est choisi parmi les acides halogénosulfoniques, de préférence l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide perfluoroéthanesulfonique, l'acide perfluorobutanesulfonique, l'acide perfluorooctanesulfonique ; les acides sulfoniques aliphatiques de préférence l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique ; les acides sulfoniques aromatiques de préférence l'acide benzènesulfonique, les acides toluènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques.
- 18 - Procédé selon l'une des revendications 17, à caractérisé par le fait que l'acide sulfonique est choisi parmi : l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que la quantité d'un réactif comprenant un groupe gem-dihalogéné est telle que le rapport entre le nombre de moles de réactif comprenant un groupe gem-dihalogéné et le nombre de moles d'acide sulfonique est choisi entre 0,5 et 1, de préférence entre 0,5 et 0,7.
- 20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que la quantité d'un réactif comprenant deux groupes gem-dihalogénés est telle que le rapport entre le nombre de moles de réactif comprenant deux groupes gem-dihalogénés et le nombre de moles d'acide sulfonique est choisi entre 0,25 et 0,5, de préférence entre 0,25 et 0,35.
- 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que la réaction est conduite en l'absence d'un solvant organique ou en présence

d'un solvant organique inerte, de préférence un hydrocarbure aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

22 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que
5 la réaction est menée sous pression ordinaire.

23 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé par le fait que
la réaction est conduite à une température comprise entre 80°C et 180°C, de
préférence entre 100°C et 150°C et encore plus préférentiellement entre
10 110°C et 140°C.

24 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé par le fait que
l'on porte le réactif à la température réactionnelle choisie ; que l'on ajoute
progressivement, de préférence par coulée l'acide sulfonique puis l'on
15 récupère l'anhydride sulfonique formé.

25 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que l'on porte
l'o-trichlorométhylchlorure de benzoyle mis en œuvre en équilibre avec sa
forme tautomère pseudochlorure, à la température réactionnelle choisie ; que
20 l'on ajoute progressivement, de préférence par coulée l'acide
trifluorométhanesulfonique puis que l'on récupère un flux gazeux d'anhydride
triflique et d'acide chlorhydrique.

26 - Application du procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 25, à la
25 préparation de l'anhydride triflique.