

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.12.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.07.02 Bulletin 02/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA CHIMIE Société par actions
simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : DUNACH CLINET ISABEL, FAVIER
ISABELLE, HEBRAULT DOMINIQUE et DESMURS
JEAN ROGER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ NOUVEAUX COMPOSÉS VECTEURS DE SUPERACIDES ET LEUR UTILISATION POUR LE TRANSPORT ET
LE STOCKAGE DESDITS SUPERACIDES.

⑤⑦ La présente invention a pour objet de nouveaux com-
posés susceptibles de faciliter le transport et la conservation
des superacides.

Elle vise les composés définis de formule
AHB

. où AH est choisi parmi les acides protiques dont, d'une
part la constante de Hammett est au moins égale à 13,
avantageusement à 14 et qui d'autre part, présentent au
moins une fonction sulfone en bêta de l'hydrogène, ladite
sulfone étant porteuse d'un groupe électro-attracteur fluoré;

. où B est un solvant présentant un azote relié à une
fonction carbonylée ou relié triplement à un carbone.

Application à la synthèse organique.

FR 2 818 971 - A1



La présente invention a pour objet de nouveaux composés susceptibles de faciliter le transport et la conservation des superacides, elle vise aussi leur utilisation pour transporter et conserver lesdits superacides.

5 Au cours des dernières décennies, l'utilisation de superacides, tels que les acides perfluoroalcanes sulfoniques s'est beaucoup développée, mais leur transport et leur conservation ne sont pas sans poser quelques problèmes.

10 En outre, ces acides extrêmement forts ont en général la propriété de décomposer les solvants, spécialement, les composants de nature donneurs.

15 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir des composés qui soient susceptibles de faciliter le transport et la conservation des superacides, c'est-à-dire des acides dont la constante de Hammett est au moins égale à 13, et plus particulièrement au moins égale à 14, valeur approchée du trifluorosulfonimide et de l'acide triflique.

20 Un autre but est de trouver un dérivé qui soit stable dans le temps, tout en permettant l'utilisation ultérieure de la forte acidité de ces superacides.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen d'un composé défini de formule AHB

- où AH est choisi parmi les acides protiques dont, d'une part la constante de Hammett est au moins égale à 13, avantageusement à 25 14 et qui d'autre part, présentent au moins une fonction sulfone en bêta de l'hydrogène, ladite sulfone étant porteuse d'un groupe électro-attracteur fluoré ;
- où B est un solvant présentant un atome d'azote relié à une fonction carbonylée ou relié triplement à un carbone.

Ainsi, selon la présente invention, il a été possible de trouver des composés où l'acidité du superacide reste très forte tout en ayant un composé stable et non fumant à l'air.

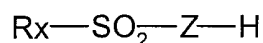
Ces composés définis s'entendent avec moins de 5 %,
5 avantageusement moins de 2% en mole, en excès dudit solvant B par rapport au composé défini.

Ces composés définis sont souvent des composés solides, ce qui facilite leur manipulation.

Les composés solides à température ambiante et même de
10 préférence à température supérieure à 40°C sont préférés.

Selon la présente invention, le solvant B est un composé azoté dérivant d'une fonction acide, notamment un amide ou un nitrile, les amides sont avantageusement peralcoylés.

Selon une des formules préférées des acides selon la présente
15 invention, ces derniers peuvent être écrits de la manière suivante :



où Rx est un radical fluoré (c'est-à-dire porteur de fluor) de 0 à 20 atomes de carbone ;

20 où Z représente un oxygène ou un métalloïde de la colonne V (colonne de l'azote) substitué par un radical électro-attracteur de la colonne V, avantageusement azoté.

Selon la présente invention, Rx est avantageusement choisi parmi le fluor et par les radicaux de formule :



- où les X, semblables ou différents, représentent un chlore, un fluor ou un radical de formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ avec n entier au plus égal à 5 de préférence à 2, avec la condition qu'au moins un des X soit un atome de fluor, le fluor avantageusement porté par le carbone relié au soufre ;

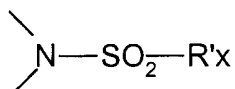
30 - où p représente un entier au plus égal à 2 ;

- où GEA représente un groupe électro-attracteur (c'est-à-dire sigma p supérieur à zéro, avantageusement à 0,1, de préférence à 0,2) dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, avantageusement un atome de fluor ou un reste perfluoré de formule
- 5 C_nF_{2n+1} avec n entier au plus égal à 8, avantageusement à 5.

Le nombre total de carbone de Rx est avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

Le cas où Z est oxygène donne des résultats particulièrement bons et des sels ayant des points de fusion relativement élevés.

- 10 Dans le cas où Z est autre qu'oxygène, il est préférable alors que Z soit de formule :



- où R'x représente les mêmes valeurs que Rx, ces deux radicaux étant
- 15 semblables ou différents.

- Le solvant B est quant à lui de préférence choisi parmi les amides, de préférence peralcoylés et parmi les nitriles, avantageusement ces solvants sont choisis parmi les solvants dont le nombre de carbone est relativement bas, c'est-à-dire inférieur à 10 atomes de carbone, de
- 20 préférence à inférieur à 4.

Parmi les solvants donnant les meilleurs résultats, on peut citer notamment le diméthylformamide et l'acétonitrile.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

25 Exemple I

Sel de TFSI-CH₃CN : N,N-bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N-(méthyl-acétylène)ammonium



- 1,16 g de TFSI (4,16 mmoles) sont dissous dans 5 ml
- 30 d'acétonitrile. L'acétonitrile a été préalablement distillé sur P₂O₅. Le

mélange est agité pendant une demi-heure à température ambiante, puis le solvant est évaporé au rotavapor à 40°C. Le produit est une huile jaune, dont la masse est de 1,48 g. Le rendement en masse est de 90 %.

5 RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 11,03 (s, 1H), 2,06 (s, 3H)

RMN ^{19}F (CDCl_3) : δ = -76,81 (s, 6F)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 109,34 (quad. $^1\text{J}^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ = 321,5 Hz) 115,7 122,1 128,5 ; 116,3 1,7.

Spectrométrie de masse : (Source utilisée Ionisation à Pression

10 Atmosphérique API) : partie cationique M^+ 42,15 ; partie anionique M^+ 279,77

Exemple II

Sel TFSI-DMSO : N,N-bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure

15 d'hydroxydiméthyl-sulfonium

$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{OH N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$

A 2,42 g de TFSI (8,6 mmoles) ont été ajoutés 0,6 ml de DMSO (8,6 mmoles), puis le tout a été solubilisé dans 5 ml de dichlorométhane (concentration en réactif de 1,7M).

20 Le DMSO utilisé a été préalablement distillé sur CaH_2 , et le dichlorométhane a été distillé sur P_2O_5 . La réaction est exothermique lors de l'addition du DMSO. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant environ 1 h. le dichlorométhane est ensuite évaporé au rotavapor à température ambiante puis à 40°C. Une poudre blanche
25 est obtenue, la masse du produit final récupéré est de 3,045 g. Le rendement en masse est de 98 %.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 8,22 (s, 1H), 3,18 (s, 6H)

RMN ^{19}F (CDCl_3) : δ = -79,23 (s, 6F)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 114,8 (quad., $^1\text{J}^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ = 320 Hz) 121,4 127,7

30 134,3 ;

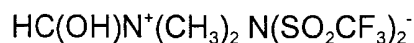
$\delta(\text{DMSO})$ = 44,2.

Spectrométrie de masse : Source utilisée l'Electrospray (ES) : partie cationique M^+ 79,0 ; partie anionique M^+ 280,1

Point de fusion : 40°C

5 Exemple III

SEI TFSI-DMF : N,N-bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N-(hydroxy-méthylène)diméthylammonium



2 mmoles de TFSI sont solubilisées dans 20 ml de DMF. Le DMF
10 a été préalablement distillé sur CaH_2 . Le mélange réactionnel est agité pendant quelques minutes à température ambiante, puis le solvant est évaporé sous vide à 60°C.

Ce même produit a été obtenu en mélangeant 2 mmoles de TFSI et 2 mmoles de DMF dans 5 ml de dichlorométhane. Une huile jaunâtre
15 est obtenue, la masse totale 0,591 g. Le rendement en masse est de 84 %.

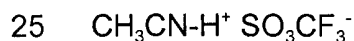
RMN 1H ($CDCl_3$) : δ = 6,81 (bande large, 1H), 8,06 (s, 1H), 3,05 (s, 3H), 2,94 (s, 3H)

RMN ^{19}F ($CDCl_3$) : δ = -79,41 (s, 6F)

20 Spectrométrie de masse : Source utilisée l'Electrospray (ES) : partie cationique M^+ 74,1 ; partie anionique M^+ 280,1

Exemple IV

Sel TFOH- CH_3CN : Triflate de N-(méthylacétylène)ammonium :



2,28 g d'acide triflique (14,8 mmoles) sont dissous dans 5 ml d'acétonitrile. L'acétonitrile a été préalablement distillé sur P_2O_5 . Le mélange est agité pendant une demi-heure à température ambiante, puis le solvant est évaporé au rotavapor à 40°C. Le produit final, un gel
30 rose, a une masse de 3,19 g. Le rendement en masse est de >98 %.

Le produit final est une huile jaunâtre. Après quelques heures de stockage sous atmosphère inerte, ce produit devient de plus en plus rose en formant un précipité jaune.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ = (s, 1H, 13,0 ppm), (s, 3H, 2,1 ppm)

5 RMN ^{19}F (CDCl_3) : δ = (s, 3H, -78,81 ppm)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 109,4 (quad., $^1\text{J}^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ = 316 Hz) 115,7 122,0 128,3

$\delta(\text{acétonitrile})$ = 115,7 1,3

Spectrométrie de masse : Source utilisée Ionisation à Pression

10 Atmosphérique API

partie cationique M^+ 42,10 partie anionique M^+ 148,86

Exemple V

Sel TfOH-DMSO : Triflate d'hydroxydiméthylsulfonium

15 $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{OH SO}_3\text{CF}_3^-$

A 2,46 g d'acide triflique (16,4 mmoles) ont été ajoutés 1,2 ml de DMSO (16,4 mmoles), puis le tout a été solubilisé dans 5 ml de dichlorométhane (concentration en réactif de 3,3M). Le DMSO utilisé a été préalablement distillé sur CaH_2 , et le dichlorométhane a été distillé
20 sur P_2O_5 . La réaction est exothermique lors de l'addition du DMSO. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 h. Le dichlorométhane est ensuite évaporé au rotavapor à 40°C. Le produit final récupéré est sous la forme d'une huile brune et sa masse est de 3,764 g. Le rendement en masse est de 99 %.

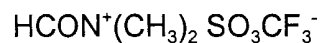
25 RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 10,18 (s, 1H), 3,08 (s, 6H)

RMN ^{19}F (CDCl_3) : δ = -79,20 (s, 3F)

Spectrométrie de masse : Source utilisée l'Electrospray (ES) partie cationique M^+ 79,0 partie anionique M^+ 149,2

30 Exemple VI

Sel TfOH-DMF : Triflate de N-(hydroxyméthylène)diméthylammonium



2 mmoles d'acide triflique sont solubilisées dans 20 ml de DMF. Le DMF a été préalablement distillé sur CaH_2 . Le mélange réactionnel est agité pendant quelques minutes à température ambiante, puis le solvant
5 est évaporé sous vide à 60 °C. La masse du produit final est de 0,463g. Le rendement en masse est supérieur à 98%.

Ce même produit a été obtenu en mélangeant 2 mmoles d'acide triflique et 2 mmoles de DMF dans 5 ml de dichlorométhane. Le produit obtenu, un solide cristallin blanc, a une masse de 0,452 g. Le rendement
10 en masse est de 99%.

RMN ^1H (CDCl_3): = 13,85 (bande large, 1H), 8,37 (s, 1H), 3,31 (s, 3H), 3,14 (s, 3H).

RMN ^{19}F (CDCl_3): = -79,27 (s, 3F)

15 Spectrométrie de Masse : Source utilisée l'Electrospray (ES) partie cationique M^+ 74,1 partie anionique M^+ 149,2.

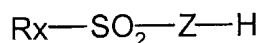
REVENDEICATIONS

1. Composé défini de formule AHB

- où AH est choisi parmi les acides protiques dont, d'une part la
5 constante de Hammett est au moins égale à 13, avantageusement à 14 et qui d'autre part, présentent au moins une fonction sulfone en bêta de l'hydrogène, ladite sulfone étant porteuse d'un groupe électro-attracteur fluoré ;
- où B est un solvant présentant un azote relié à une fonction
10 carbonylée ou relié triplement à un carbone.

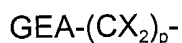
2. Composé défini selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant B est un composé azoté dérivant d'une fonction acide.

- 15 3. Composé défini selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que AH est de formule



- où Rx est un radical fluoré (c'est-à-dire porteur de fluor) de
20 0 à 20 atomes de carbone ;
où Z représente un oxygène ou un métalloïde substitué par un radical électro-attracteur de la colonne V, avantageusement azote.

4. Composé défini selon les revendications 1 à 3, caractérisé par
25 le fait que Rx est un radical de formule :



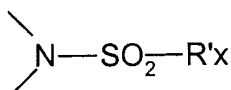
- où les X, semblables ou différents, représentent un chlore, un fluor ou
30 un radical de formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ avec n entier au plus égal à 5 de

préférence à 2, avec la condition qu'au moins un des X soit un atome de fluor, le fluor avantageusement porté par le carbone relié au soufre ;

- où p représente un entier au plus égal à 2 ;

- 5 - où GEA représente un groupe électro-attracteur (c'est-à-dire sigma p supérieur à zéro, avantageusement à 0,1, de préférence à 0,2) dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, avantageusement fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1} avec n entier au plus égal à 8, avantageusement à 5.

- 10 5. Composé défini selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que Z est de formule :



où R'x représente les valeurs définies pour Rx en revendication 3 ou 4, ces deux radicaux étant semblables ou différents.

15

6. Composé défini selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le solvant B est choisi parmi les amides et les nitriles.

- 20 7. Composé défini selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ledit solvant B est le DMF.

8. Composé défini selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ledit solvant B est un nitrile, avantageusement l'acétonitrile.

- 25 9. Utilisation comme vecteur de superacide des composés définis selon les revendications 1 à 8.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 597072
FR 0017314

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	P. BEHMEL, ET AL.: "Untersuchungen zur Molekülstruktur von Carbonsäureamid-Verbindungen der Säure H ₂ TeBr ₆ " JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, vol. 69, 1980, pages 41-51, XP001016115 Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0022-2860 * tableau 1, dernière ligne; page 44, ligne 13 *	1-4,6,7	C07C311/48 C07C309/80 C07C255/03 C07C251/30 C07C321/04
X	K.J. FISHER: "Enthalpies of reaction of trifluoromethanesulphonic acid with various bases" POLYHEDRON, vol. 2, no. 4, 1983, pages 275-277, XP002175470 Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0277-5387 * tableau 1 *	1-4,6,8	
A	EP 0 908 232 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 14 avril 1999 (1999-04-14) * alinéa '0109!; revendication 1 *	9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 août 2001		English, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			