

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : 2 876 100
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 04 10450

51) Int Cl⁸ : C 07 C 69/22 (2006.01), C 07 B 53/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 04.10.04.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.04.06 Bulletin 06/14.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société anonyme — FR.

72) Inventeur(s) : LOPEZ JOSEPH et RAJOHARISON GERARD.

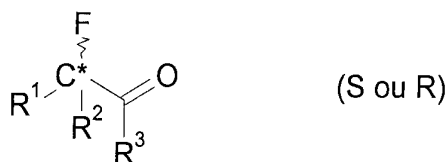
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

54) PROCÉDE DE PREPARATION STERÉOSELECTIF D'UNE MOLECULE COMPORTANT UN FLUOR EN ALPHA D'UN GROUPE ESTER OU CETONE.

57) Procédé de préparation stéréosélectif d'une molécule fluorée, possédant un atome de fluor porté par un carbone asymétrique de configuration (R) ou (S), situé en α d'un groupe ester ou cétone, de formule

ou supérieure à 95%, à partir de réactifs peu chers et peu générateurs d'effluents.



procédé dans lequel on réalise la décomposition thermique du composé fluorosulfite correspondant, de configuration inverse (R ou S) sur le C* portant le groupe fluorosulfite, en présence d'un catalyseur comprenant un atome d'azote tertiaire. Ce procédé permet par exemple de produire le (R)-2-fluoropropionate de méthyle. Des voies d'accès au composé fluorosulfite sont également divulguées, permettant de produire la molécule fluorée en deux ou trois étapes à partir de l'alcool correspondant de configuration inverse. Ce procédé a l'avantage de produire des molécules fluorées par inversion de configuration, ayant une pureté optique égale

FR 2 876 100 - A1



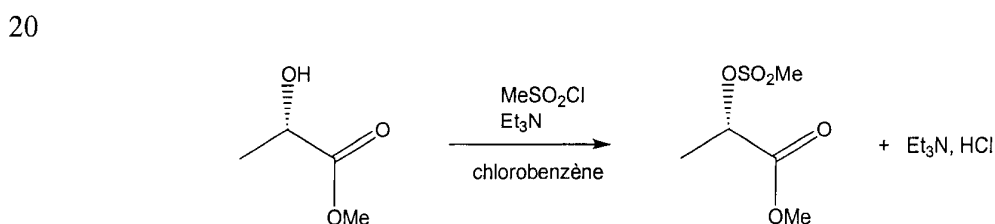
La présente invention concerne un procédé de préparation d'une molécule fluorée, possédant un atome de fluor porté par un carbone asymétrique de configuration (R) ou (S), situé en α (alpha) d'un groupe ester ou cétone. Elle concerne en particulier la préparation du (R)-2-fluoropropionate de méthyle (R2F).

Ces composés sont des produits intéressants industriellement notamment comme intermédiaires pour la synthèse d'agents de protection des plantes ou d'insecticides.

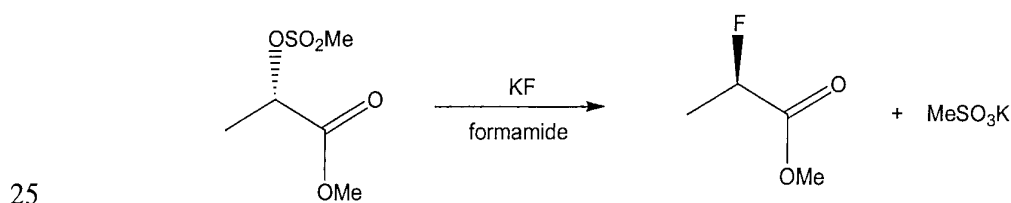
Le brevet US 3 100 225 décrit un procédé de production de composés organiques contenant du fluor, par décomposition thermique du composé fluorosulfite correspondant en présence d'une amine tertiaire. Ce document n'enseigne pas un procédé stéréosélectif.

Le brevet DE 4131242 décrit une voie de synthèse stéréosélective du R2F, qui fait intervenir les deux étapes suivantes :

- étape de sulfométhylation



- étape d'échange par KF :



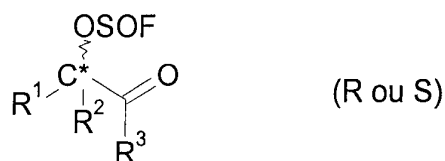
Cette voie d'accès au R2F fonctionne bien d'un point de vue chimique mais présente un inconvénient majeur : génération de quantités d'effluents importantes avec un coût de retraitement très élevé

- 5 Les auteurs de la présente invention se sont donc assignés pour objectif de mettre au point un nouveau procédé d'accès stéréosélectif à ces molécules fluorées, d'un rendement satisfaisant à partir de réactifs peu chers et peu générateur d'effluents.
- 10 Les auteurs ont réussi à mettre au point un procédé qui remplit cet objectif et qui permet de conduire à des produits optiquement actifs, de configuration déterminée, ayant notamment une pureté optique égale ou supérieure à 95 %

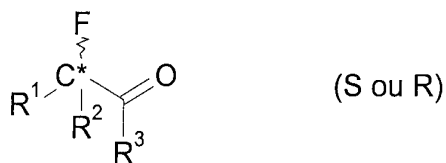
L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'une molécule fluorée, possédant un atome de fluor porté par un carbone asymétrique de configuration donnée, situé en α d'un groupe cétone ou ester, procédé dans lequel :

(i) on introduit dans un réacteur un composé comprenant un groupe fluorosulfite (ci-après dénommé composé fluorosulfite) de configuration donnée sur le C* portant le groupe fluorosulfite, de formule (I)

20



- (2i) on réalise la décomposition thermique du composé fluorosulfite en présence d'un catalyseur comprenant un atome d'azote tertiaire,
- 25 (3i) on récupère la molécule fluorée produite, de configuration inverse, de formule (II)



étant précisé que :

- R¹ représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, ces groupes pouvant être linéaires ou ramifiés, un groupe aryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle, -CO₂R⁵, -(CH₂)_n-CO₂R⁵, -COR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, n étant un nombre entier compris de préférence entre 1 et 12 R⁵ étant l'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, ces groupes pouvant être linéaires ou ramifiés, cycloalkyle, alkylcycloalkyle, aryle notamment aryle substitué ;
- R² représente l'hydrogène ou un groupe répondant à la définition donnée pour R¹ ;
- R¹ et R² sont différents ;
- R³ représente l'hydrogène ou un groupe R⁴ ou -OR⁴, avec un R⁴ choisi dans la liste donnée pour R⁵; R⁴ et R¹ pouvant être identiques ou différents.

Les groupes alkyle, alcényle et alcynyle peuvent comporter de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. Les groupes aryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle peuvent comporter de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence de 5 à 6 atomes de carbone. Les hétérocycles peuvent comporter de 3 à 8 atomes dans le cycle, de préférence de 5 à 6.

R² peut notamment représenter l'hydrogène.

R³ peut notamment représenter -OR⁴.

R¹ peut notamment être un groupe alkyle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, e.g. méthyle.

R⁴ peut notamment être un groupe alkyle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, e.g. méthyle.

Suivant un aspect particulier de l'invention, le procédé est appliqué aux composés
5 de type lactate, dans lesquels R¹ est méthyle, R² est l'hydrogène et R³ est –
Oalkyle.

Suivant une modalité particulière de l'invention, R¹ est méthyle, R² est l'hydrogène
et R³ est –OMe, et la configuration de la molécule fluorée est la configuration (R).

10

Le catalyseur peut être une amine tertiaire, e.g. le catalyseur peut être choisi
parmi : la triéthylamine, la diisopropyléthylamine, la tri-*n*-propylamine, la tri-*n*-
butylamine, la méthyldibutylamine, la méthylcyclohexylamine,
l'éthyldiisopropylamine, la N,N-diéthylcyclohexylamine, la pyridine, la
15 diméthylamino-4 pyridine, la N-méthylpipéridine, la N-éthylpipéridine, la N-
butylpipéridine, la 1,2-diméthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine, la 1,2-
diméthylpyrrolidine, la diméthylaniline.

Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur est la pyridine.

20

De manière particulièrement préférée, la masse de composé fluorosulfite (I)
engagée est substantiellement ou totalement dépourvue de HF et HCl.

Dans les conditions de l'invention, la décomposition du composé fluorosulfite se
25 fait avec inversion de configuration sur le carbone asymétrique (réaction
stéréosélective).

La décomposition peut être conduite soit en augmentant progressivement la
température du milieu, soit en opérant à une température fixée.

30

Ainsi, le catalyseur peut être introduit dans le composé fluorosulfite de formule (I),
puis la température peut être augmentée à une valeur suffisante pour initier la

- décomposition, e.g. entre 60 et 180° C, de préférence entre 100 et 150° C. Le catalyseur est donc ajouté dans le composé fluorosulfite qui se trouve à une température inférieure à la température de décomposition conduisant à l'élimination de SO₂. Le composé fluorosulfite peut ainsi être par exemple à la
- 5 température ambiante (environ 20-25 °C). Un solvant peut être employé lors de cette réaction, le composé fluorosulfite étant introduit dans le solvant, ainsi que le catalyseur, puis la température est augmentée (définition du solvant donnée plus loin).
- 10 Dans un procédé à température fixe, on ajoute progressivement le composé fluorosulfite de formule (I) à décomposer, dans un pied de réaction porté et maintenu à une température adaptée à la décomposition, e.g. comprise entre 60 et 180 °C , de préférence entre 100 et 150 °C, le catalyseur étant présent dans le
- 15 pied ou ajouté avec ou après le fluorosulfite. Ce pied peut comprendre un solvant ou être formé à partir d'une partie du composé fluorosulfite (I) ou de la masse réactionnelle ayant produit le fluorosulfite dans une étape précédente. Ce mode de réalisation permet de conduire cette étape en continu, en ajustant l'admission de composé fluorosulfite à décomposer et le soutirage de la masse réactionnelle. Comme solvant utilisable dans ces deux modes de réalisation, on peut citer :
- 20 - les hydrocarbures aliphatiques et plus particulièrement les paraffines tels que notamment, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, l'isooctane, le nonane, le décane, l'undécane, le tétradécane, l'éther de pétrole et le cyclohexane ; les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, les diéthylbenzènes, les triméthylbenzènes, le cumène, le
- 25 pseudocumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso®.
- les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques, et l'on peut mentionner : le difluorobenzène, le trifluorométhylbenzène, le fluorobenzène, le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-dichlorobenzène, le 1,4-
- 30 dichlorobenzène ou des mélanges,
- les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, le méthyl-tert-butyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de

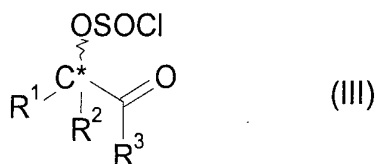
diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy-3-oxapentane) ou les éthers cycliques, par exemple, le dioxane, le tétrahydrofurane,
 - les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le
 5 butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le cyanure de benzyle,
 - la N-méthylpyrrolidone.

Dans un procédé continu, le mode de réalisation dans lequel le composé fluorosulfite est alimenté dans un milieu maintenu à la température souhaitée est
 10 le mode préféré.

La quantité de catalyseur mise en œuvre est avantageusement comprise entre 0,1 et 10 % molaire par rapport au composé fluorosulfite, de préférence entre 0,1 et 2 % molaire. On opère de préférence sous une pression comprise entre 50
 15 mbar et 10 bar.

Lorsque la décomposition est achevée (il faut typiquement compter de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures, e.g. de 1 à 5 heures), le milieu peut être refroidi. On peut ensuite procéder à un ou plusieurs lavages à l'eau, puis purifier
 20 le brut lavé, par exemple, par distillation sous vide, avant de récupérer le produit pur.

Le composé fluorosulfite (I) peut être obtenu en faisant réagir HF sur le composé chlorosulfite (par définition, composé comportant un groupe chlorosulfite)
 25 correspondant de formule (III), comportant un groupement OSOCl à la place du groupement OSOF à la formule (I) :



30 R¹, R² et R³ ayant les mêmes significations que pour les formules (I) et (II).

La réaction est menée en milieu HF liquide.

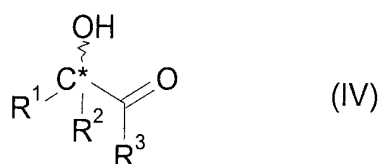
Suivant ce mode de mise en œuvre, on engage généralement de 1 à 10
5 équivalents de HF par rapport au composé chlorosulfite, de préférence de 1 à 5
équivalents. On préfère ajouter HF sur le composé chlorosulfite. On préfère
également opérer sous atmosphère inerte, de préférence azote. La pression
absolue est avantageusement suffisante pour maintenir HF à l'état liquide dans
les conditions de température. Cette pression peut être par exemple comprise
10 entre la pression atmosphérique et 10 bars. On opère ainsi avantageusement à
une température comprise entre - 30 et + 50 °C, de préférence entre - 10 et + 20
°C.

Après introduction de l'HF liquide, le milieu est avantageusement laissé sous
15 agitation à la température souhaitée, pendant un temps suffisant pour conduire la
réaction à son terme, ce temps pouvant varier typiquement de 1 à 10 heures
selon la température de réaction.

En vue de l'étape de décomposition subséquente, il est préférable d'éliminer HF
20 résiduel et HCl formé. Ceci peut être obtenu, par exemple, en opérant sous
balayage d'azote (ou autre gaz inerte) en cours de réaction. HF et HCl sont de
préférence éliminés en fin de réaction, par exemple par balayage à l'aide d'un gaz
inerte (e.g. azote), combiné de préférence à un chauffage du milieu à une
température favorisant l'élimination de HF et HCl dissous (température par
25 exemple comprise entre 20 et 80 °C, e.g. de l'ordre de 50 °C), pendant plusieurs
heures. HF et HCl peuvent également être éliminés sous pression réduite

L'emploi d'un solvant (e.g. tel que décrit supra) lors de cette étape n'est pas
exclu, étant entendu que l'on préfère opérer sans solvant.

30 Le composé chlorosulfite peut être obtenu en faisant réagir SOCl_2 sur le
précurseur hydroxylé (IV) correspondant, comportant un groupement OH à la
place du groupement OSOCl du composé chlorosulfite :



R¹, R² et R³ ayant les mêmes significations que pour les formules (I) et (II).

5

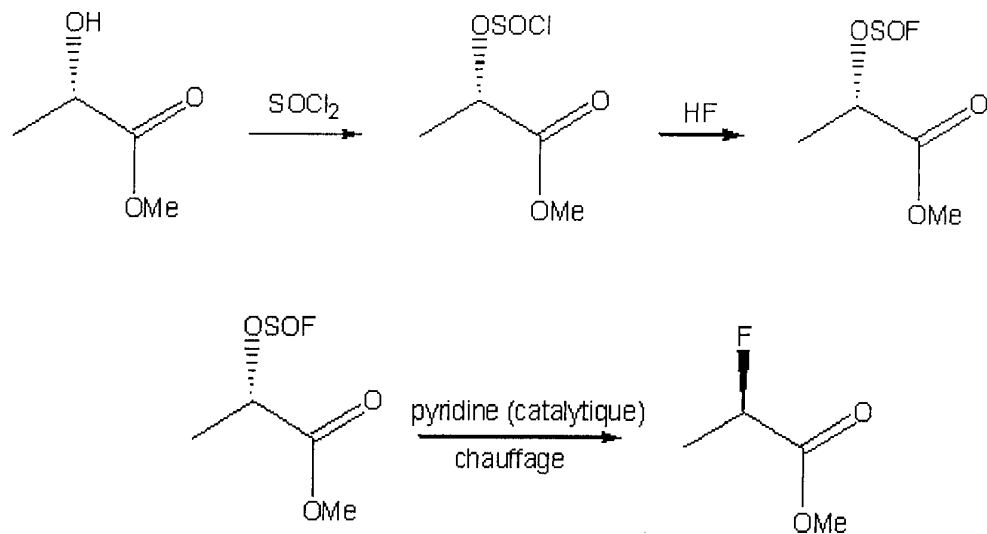
On opère avantageusement avec une quantité de SOCl₂ comprise entre 1 et 10 équivalents de SOCl₂ par rapport au précurseur hydroxylé, de préférence entre 1 et 2 équivalents. La température est avantageusement comprise entre - 30 et + 50 °C, de préférence entre - 10 et + 20 °C. En pratique, on préfère couler
10 progressivement (typiquement en 1 à 10h) le précurseur sur un pied de SOCl₂. On préfère aussi opérer sous balayage d'azote. Le pied de chlorure de thionyle est de préférence agité lors de l'ajout du précurseur, puis cette agitation est avantageusement maintenue pendant la durée de finition (typiquement de 1 à 10 heures).

15

L'emploi d'un solvant (e.g. tel que décrit supra) lors de cette étape n'est pas exclu, étant entendu que l'on préfère opérer sans solvant.

Suivant un mode de réalisation particulier, on réalise l'enchaînement de réactions
20 suivant, permettant de produire le (R)-2-fluoropropionate de méthyle :

9

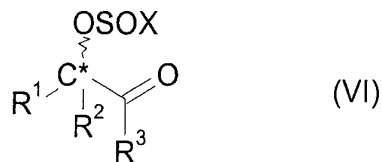


L'enchaînement de réactions peut être réalisé dans le même réacteur ou dans des réacteurs différents.

5

Différentes voies d'accès au composé fluorosulfite (I) peuvent être envisagées. Parmi elles, on peut mentionner la voie comprenant les étapes suivantes :

- (i) sur un composé de formule (IV) tel que défini supra faire réagir un composé de formule (V) SOX_2 , X représentant un atome d'halogène, de préférence Cl, Br ou F, pour obtenir un composé halogénosulfite de formule (VI) de même configuration



15

- (2i) lorsque X est différent de F, faire réagir le composé (VI) avec HF pour obtenir le composé fluorosulfite de formule (I).

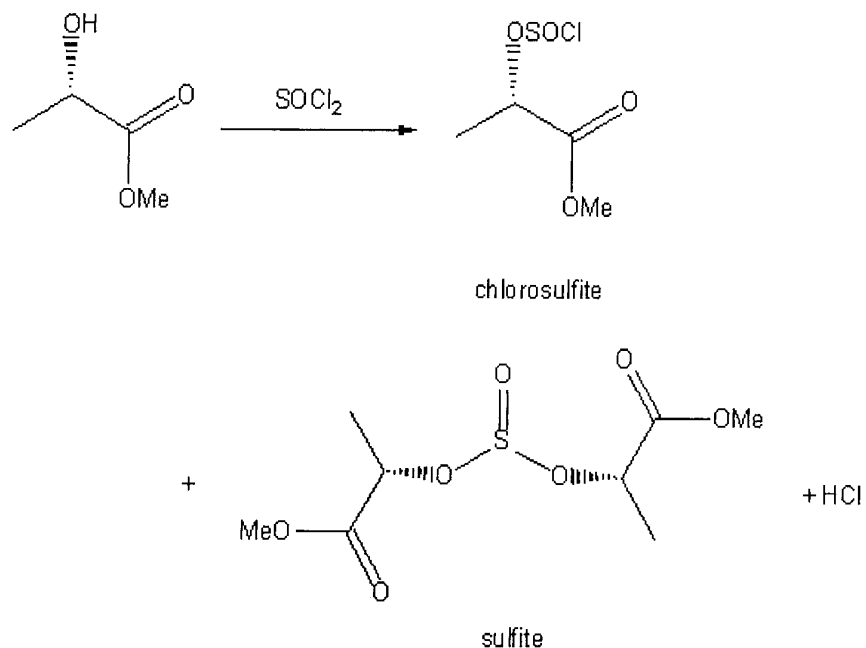
Lorsque X est Cl dans la formule (V), on reconnaît les étapes successives précurseur hydroxylé \rightarrow composé chlorosulfite \rightarrow composé fluorosulfite décrites en détail supra.

20

Lorsque X est F dans la formule (V), le composé fluorosulfite est obtenu en une seule étape à partir du précurseur hydroxylé (IV).

- 5 Dans le mode de réalisation d'obtention de composé fluorosulfite (I) faisant intervenir SOX_2 avec X représentant un halogène autre que F ou Cl, on peut préciser que l'on emploie les mêmes conditions opératoires que par la voie utilisant SOCl_2 , puis HF.
- 10 L'invention va être maintenant décrite plus en détails à l'aide de la description de modes de réalisation pris à titre d'exemples non limitatifs.

Etape 1 : Formation du composé chlorosulfite



15

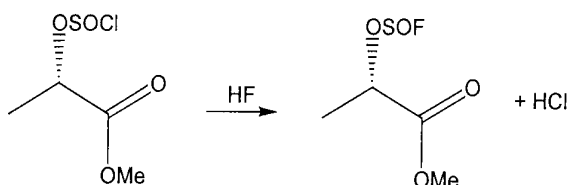
100 g de SOCl_2 (2 équivalents) sont placés en pied de réacteur à 20°C . 43,8 g de (S)-lactate de méthyle sont coulés en 1 heure sous agitation et sous balayage d'azote. L'HCl dégazé est piégé dans une solution aqueuse de soude.

20

6 h après la fin de la coulée le milieu présente la composition molaire suivante déterminée par RMN (le SOCl_2 résiduel n'a pas été dosé) :

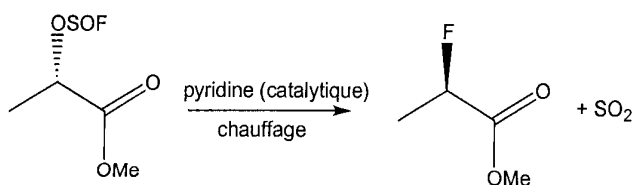
- lactate de méthyle résiduel : 0,1 % (TT=99,9 %)
- chlorosulfite : 89,5 % (rendement=80,9%)
- 5 - sulfite : 10,5 %

Etape 2 : obtention du composé fluorosulfite



10

Etape 3 : décomposition du composé fluorosulfite



15

Les étapes 2 et 3 sont enchaînées à partir de la solution de composé chlorosulfite préparée à l'étape 1

La fluoration est réalisée à 10°C en 6h avec 1,5 équivalents d'HF par rapport au
 20 composé chlorosulfite introduit. Après stripping à 50°C pendant 15 h sous balayage d'azote, une quantité de pyridine représentant 1,5% molaire par rapport au chlorosulfite initial est introduite. La température du réacteur est ensuite portée à 140°C et maintenue à ce niveau pendant 3 h. Pendant la durée de la décomposition, la pression dans le réacteur est régulée à 2 bar. Le milieu est
 25 ensuite refroidi, du dichlorométhane est ajouté puis 2 lavages à l'eau sont

réalisés. L'analyse quantitative et l'analyse chirale est faite par chromatographie en phase gazeuse.

Dans ces conditions le rendement en fluoropropionate de méthyle est de 47 %
5 par rapport au composé chlorosulfite engagé.

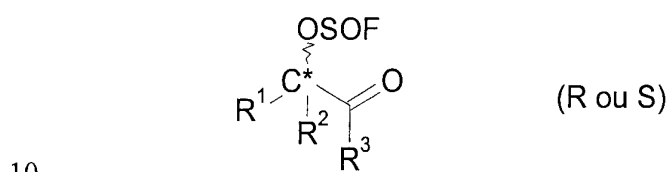
La pureté optique en énantiomère (R) est de 96,3 %.

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées
10 n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

REVENDEICATIONS

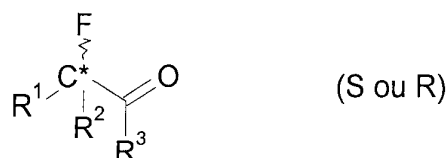
1. Procédé de préparation d'une molécule fluorée, possédant un atome de fluor
5 porté par un carbone asymétrique de configuration (R) ou (S), situé en α d'un
groupe ester ou cétone, procédé dans lequel :

(i) on introduit dans un réacteur un composé fluorosulfite de configuration donnée
sur le C* portant le groupe fluorosulfite, de formule (I)



(2i) on réalise la décomposition thermique du composé fluorosulfite en présence
d'un catalyseur comprenant un atome d'azote tertiaire,

(3i) on récupère la molécule fluorée produite, de configuration inverse, de formule
15 (II)



étant précisé que :

- 20 - R¹ représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, ces groupes pouvant
être linéaires ou ramifiés, un groupe aryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle,
-CO₂R⁵, -(CH₂)_n-CO₂R⁵, -COR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, n étant un nombre entier
de préférence compris entre 1 et 12,
R⁵ étant l'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, ces groupes
25 pouvant être linéaires ou ramifiés, cycloalkyle, alkylcycloalkyle, aryle
notamment aryle substitué ;

R^1 pouvant en outre former un hétérocycle aromatique ou non comportant en remplacement d'un ou plusieurs atomes de carbone un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote ;

- R^2 représente l'hydrogène ou un groupe répondant à la définition donnée pour R^1 ;
- R^1 et R^2 sont différents ;
- R^3 représente l'hydrogène ou un groupe R^4 ou $-OR^4$, avec un R^4 choisi dans la liste donnée pour R^5 , R^4 et R^1 pouvant être identiques ou différents.

10

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R^2 représente l'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R^3 représente $-OR^4$.

15 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel R^1 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_6 , e.g. méthyle.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel R^4 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_6 , e.g. méthyle.

20

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R^1 est méthyle, R^2 est l'hydrogène et R^3 est $-Oalkyle$, de préférence $-OMe$.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est choisi parmi : la triéthylamine, la diisopropyléthylamine, la tri-*n*-propylamine, la tri-*n*-butylamine, la méthyldibutylamine, la méthyldicyclohexylamine, l'éthyldiisopropylamine, la N,N-diéthylcyclohexylamine, la pyridine, la diméthylamino-4 pyridine, la N-méthylpipéridine, la N-éthylpipéridine, la N-*n*-butylpipéridine, la 1,2-diméthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine, la 1,2-
30 diméthylpyrrolidine, la diméthylalamine.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le catalyseur est la pyridine.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la masse de composé fluorosulfite (I) engagée est substantiellement ou totalement dépourvue de HF et HCl.

5

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est introduit dans le composé fluorosulfite de formule (I), puis la température est augmentée entre 60 et 180° C, de préférence entre 100 et 150° C.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on ajoute progressivement le composé fluorosulfite de formule (I) dans un solvant porté à une température comprise entre 60 et 180 °C, de préférence entre 100 et 150 °C, le catalyseur étant présent dans le solvant ou ajouté avec ou après le

15

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre est comprise entre 0,1 et 10 % molaire par rapport au composé fluorosulfite, de préférence entre 0,1 et 2 % molaire.

20

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on opère sous une pression comprise entre 50 mbar et 10 bar.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé fluorosulfite (I) est obtenu en faisant réagir HF sur le composé chlorosulfite correspondant, comportant un groupement OSOCl à la place du groupement OSOF à la formule (I).

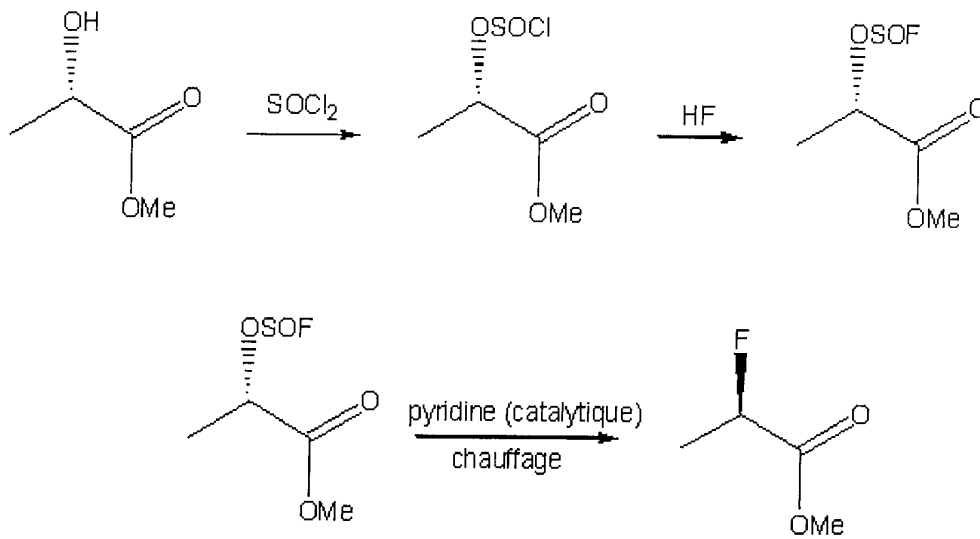
25

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel on engage de 1 à 10 équivalents de HF par rapport au composé chlorosulfite, de préférence de 1 à 5 équivalents.

30

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel on ajoute HF sur le composé chlorosulfite.
17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, dans lequel on opère sous
5 atmosphère inerte.
18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, dans lequel on opère à une température comprise entre - 30 et + 50 °C, de préférence entre - 10 et + 20 °C.
- 10 19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, dans lequel on élimine HF et HCl, en fin de réaction entre HF et le composé chlorosulfite.
20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, dans lequel le composé chlorosulfite est obtenu en faisant réagir SOCl_2 sur le précurseur hydroxylé
15 correspondant, comportant un groupement OH à la place du groupement OSOCl du composé chlorosulfite.
21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel on opère avec une quantité de SOCl_2 comprise entre 1 et 10 équivalents de SOCl_2 par rapport au précurseur
20 hydroxylé, de préférence entre 1 et 2 équivalents.
22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, dans lequel on opère à une température comprise entre - 30 et + 50 °C, de préférence entre - 10 et + 20 °C.
- 25 23. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, dans lequel on coule progressivement le précurseur sur un pied de SOCl_2 .
24. Procédé selon l'une des revendications 20 à 24, dans lequel on opère sous balayage d'azote.
30
25. Procédé selon l'une des revendications 20 à 25, dans lequel on réalise l'enchaînement de réactions suivant :

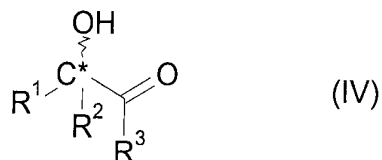
17



26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel cet enchaînement de réactions est réalisé dans le même réacteur ou dans des réacteurs différents.

5

27. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel le composé fluorosulfite (I) est obtenu en faisant réagir SOF_2 sur le précurseur hydroxylé de formule (IV) :



10

R^1 , R^2 et R^3 ayant les mêmes significations que pour les formules (I) et (II).



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 655622
FR 0410450

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		
A,D	US 3 100 225 A (ZAPPEL ALBRECHT ET AL) 6 août 1963 (1963-08-06) * le document en entier * -----	1-25	C07B53/00 C07C69/22
A,D	DE 41 31 242 A1 (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH, 8000 MUENCHEN, DE; CO) 1 avril 1993 (1993-04-01) * le document en entier * -----	1-25	
A	US 3 283 018 A (CHRISTE KARL O ET AL) 1 novembre 1966 (1966-11-01) * le document en entier * -----	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07B C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 juillet 2005	Bedel, C
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0410450 FA 655622**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-07-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3100225	A	06-08-1963	AUCUN

DE 4131242	A1	01-04-1993	AUCUN

US 3283018	A	01-11-1966	US 3287388 A 22-11-1966
			US 3328453 A 27-06-1967
			BE 651529 A 08-02-1965
			DE 1493194 A1 03-04-1969
			FR 1411243 A 17-09-1965
			GB 1076566 A 19-07-1967
			JP 51030055 B 30-08-1976
			NL 6409091 A 08-02-1965
