

PATENTE DE INVENCION



Ref: I.C.I. Case No. MD.17064.

304634

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de obtención de compuestos
de fluoroclorobenceno".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in-
glesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento de
obtención de fluoroclorobencenos, particularmente aque-
llos que contienen cuatro y cinco átomos de flúor en
la molécula, y para fabricar hexafluorobenceno.

5. Cuando se calienta hexaclorobenceno con un

304634



- fluoruro de metal alcalino seco en un medio orgánico líquido, polar y no donante de protones, por ejemplo con fluoruro potásico en sulfona de tetrametileno, sulfóxido de dimetilo, formamida de dimetilo, acetamida de dimetilo, o anhídrido ftálico fundido, se obtienen buenos productos de trifluorotriclorobenceno, según se describe en nuestra solicitud de patente británica nº 20374/62. Los rendimientos de compuestos más fluorados, a saber: tetrafluorodichlorobenceno, pentafluoroclorobenceno, y hexafluorobenceno son, sin embargo, inferiores, en dicho orden, y los períodos de tiempo necesarios para obtenerlos son más largos. La razón principal para ello es la de que los puntos de ebullición de estos compuestos más fluorados están por debajo de la temperatura a la cual tiene lugar la reacción de fluoración a la presión atmosférica. Por consiguiente, tan pronto como se forma cualquiera de ellos empieza a abandonar la mezcla reaccional e incluso cuando vuelve a la misma por reflujo, no permanece en contacto con el fluoruro de metal alcalino en la mezcla reaccional el tiempo suficiente, y con la suficiente intensidad para que se produzca una ulterior fluoración en un tiempo razonable. El retorno de los fluoroclorobencenos refluyentes al sistema de reacción tiende a disminuir la temperatura de este último, lo cual representa otro obstáculo para una posterior fluoración.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Una comparación de los puntos de ebullición de algunos de estos compuestos con las temperaturas adecuadas para la reacción ilustrarán el problema. Es así que una temperatura apropiada es la de 150 a 250°C., y

304634



preferentemente de 200 a 230°C., mientras que el trifluorotriclorobenceno hierve a 196°C., el tetrafluorodichlorobenceno a 156°C. y el pentafluoroclorobenceno a 115°C.

5. Hemos comprobado ahora, que si se condensa los fluoroclorobencenos, conduciéndose los mismos a continuación al sistema de reacción en un punto situado bajo la superficie del medio líquido de reacción, su contacto con los componentes del sistema se mejora tanto que producen rendimientos inesperadamente más altos de los compuestos más fluorados. Se puede también, si se desea, calentar previamente los fluoroclorobencenos condensados antes de reintroducirlos en el sistema reaccional, y por este medio puede mantenerse la temperatura de la reacción, incluso cuando se retorna pentafluoroclorobenceno, que presenta el más bajo de los puntos de ebullición.

- 10.
- 15.
20. Por este método hemos podido obtener rendimientos mejorados de $C_6F_4Cl_2$, C_6F_5Cl y C_6F_6 a partir de $C_6F_3Cl_3$; de C_6F_5Cl y C_6F_6 a partir de $C_6F_4Cl_2$; y de C_6F_6 a partir de C_6F_5Cl .

25. Así, pues con arreglo a nuestra invención, un procedimiento para constituir compuestos de flúor de fórmula general $C_6F_nCl_{6-n}$, donde n es un número entero del 4 al 6, fluorando un fluoroclorobenceno que posea menos átomos de flúor en la molécula, mediante calentamiento del mismo con un fluoruro de metal alcalino seco, en un medio de reacción orgánico líquido, polar y no donante de protones, se caracteriza por el
30. hecho de que los productos de reacción volátiles, des-



pués de abandonar el medio reaccional se condensan continuamente y son continuamente retornados allí, a un punto situado por debajo de su superficie.

- Puede utilizarse cualquier dispositivo adecuado para hacer regresar los productos de reacción al medio reaccional, por ejemplo una bomba alimentada a partir de un depósito, comunicado con un condensador o un aparato suministrador, constantemente alimentado desde un condensador. Es particularmente apropiado un sistema que comprende una cámara de reacción equipada con un condensador y un tubo de inmersión, comunicando este último en un punto situado fuera de la cámara con un aparato de suministro constante, tal como por ejemplo un tubo curvado en forma de S, dispuesto para ser alimentado de productos condensados y ejerciendo una presión suficiente para mantener una corriente continua de condensado a lo largo del tubo de inmersión, nuevamente hasta el medio reaccional. De este modo el condensado de retorno se calienta al pasar por la parte del tubo de inmersión situada dentro de la cámara de reacción. De tiempo en tiempo pueden fraccionarse productos fuera del sistema y recogerse según se desee, añadiéndose al sistema nuevas cantidades del fluoroclorobenceno que se encuentran bajo el proceso de fluoración. Las temperaturas de reacción se hallan generalmente dentro de los límites de 150 a 250°C., y de preferencia entre 200 y 230°C.

Proporciona también el procedimiento un método interesante y útil para separar los isómeros de tetrafluorodíclorobenceno. El isómero orto, se fluora más rápidamente que el meta, por lo que todo $C_6F_4Cl_2$ no



- variado que quede en la cámara de reacción será más rico en el isómero meta. Por este medio es posible efectuar en más de un 98% la separación del isómero meta; esto es particularmente útil dado que los isómeros no se separan por destilación fraccional o gas-cromatografía, y el isómero meta es un punto de partida conveniente para la preparación de compuestos de flúor aromático.
- 5.

- Ilustraremos el invento con los siguientes ejemplos, el segundo de los cuales ilustra también la separación del isómero meta de $C_6F_4Cl_2$.
- 10.

EJEMPLO I

- Se tomó un recipiente de paredes rectas y fondo redondo, provisto de agitador, condensador de reflujo, embudo de goteo, y un dispositivo de recirculación alimentado desde el condensador y en comunicación con un tubo de inmersión que presentaba su extremo inferior aproximadamente a 127 mm. por debajo del nivel del líquido del recipiente y se cargó con 1,5 litro de sulfona de tetrametileno y 350 g. de fluoruro potásico en polvo, seco.
- 15.
- Se calentó el contenido del recipiente hasta 220°C. y se añadieron lentamente 160 g. de trifluorotriclorobenceno. Los productos condensados y el trifluorotriclorobenceno no alterado se retornaron continuamente al sistema de reacción por el tubo de inmersión en el curso de un período de 6 horas. Al final de dicho tiempo se destiló del sistema una mezcla de tetrafluorodichlorobenceno, pentafluoroclorobenceno y hexafluorobenceno y a continuación se añadieron lentamente otros 50 g. de trifluorotriclorobenceno, efectuándose la reacción como anteriormente.
- 20.
- 25.
- 30.



trifluorotriclorobenceno en el curso de unas 60 horas se destiló finalmente la mezcla reaccional y se fraccionaron los destilados combinados, obteniéndose:

- hexafluorobenceno 10 g.
- 5. pentafluoroclorobenceno 80 g.
- tetrafluorodichlorobenceno 190 g.
- trifluoroclorobenceno
- no alterado 70 g.

EJEMPLO 2

- 10. Se tomó un recipiente de paredes rectas y fondo redondo, provisto de agitador, condensador de reflujo, embudo de goteo y un dispositivo de recirculación alimentado desde el condensador y en comunicación con un tubo de inmersión que presentaba su extremo inferior
- 15. aproximadamente a 127 mm. por debajo del nivel del líquido del recipiente y se cargó con 1,5 litro de sulfona de tetrametileno y 300 g. de fluoruro potásico en polvo seco. Se calentó el contenido del recipiente hasta 220°C. y se añadieron lentamente 150 g. de tetra-
- 20. fluorodichlorobenceno (aproximadamente 20 % en peso de orto-isómero y 80 % de meta-isómero). Los productos condensados y el tetrafluorodichlorobenceno no alterado se devolvieron continuamente al sistema de reacción por el tubo de inmersión en el curso de un período de 6 horas.
- 25. Al final de dicho tiempo se destiló del sistema una mezcla de pentafluoroclorobenceno y hexafluorobenceno y a continuación se añadieron lentamente otros 50 g. de tetrafluorodichlorobenceno, efectuándose la reacción como anteriormente. Cuando se hubieron añadido 400 g.
- 30. en total de tetrafluorodichlorobenceno en el curso de

30493200



unas 60 horas se destiló finalmente la mezcla reaccional y se fraccionaron los destilados combinados, obteniéndose:

5.	hexafluorobenceno	20 g.
	pentafluoroclorobenceno	207 g.
	tetrafluorodichlorobenceno	
	no alterado	104 g.

La distribución de isómero en los 104 g. de tetrafluorodichlorobenceno resultó ser aproximadamente de 1 % de orto y 99 % de meta en peso.

EJEMPLO 3

Se cargó un recipiente de reacción similar al descrito en el Ejemplo 1 con 1,5 litro de sulfona de tetrametileno y 250 g. de fluoruro potásico en polvo, seco. Se calentó el contenido del recipiente hasta los 220°C. y se añadieron lentamente 90 g. de pentafluoroclorobenceno. Reﬂuyó fuertemente el pentafluoroclorobenceno y fue devuelto al sistema por el tubo de inmersión. La temperatura de la parte de la columna del condensador situada por encima del punto de toma para el dispositivo de recirculación se mantuvo a un nivel que permitía que el hexafluorobenceno destilara del sistema reaccional según se formaba. Se añadieron nuevas cantidades de pentafluoroclorobenceno durante 5 días, llegando a 500 g. en total. Finalmente se destiló la mezcla reaccional y se fraccionaron los destilados combinados, obteniéndose:

15.	hexafluorobenceno	226 g.
20.	pentafluoroclorobenceno	
25.	no alterado	205 g.



EJEMPLO 4

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 3 utilizando las mismas cantidades de sulfona de tetrametileno y fluoruro potásico en polvo, seco, pero esta vez la temperatura de reacción fue de 230°C. La temperatura más elevada restringió el peso del pentafluoroclorobenceno inicialmente añadido, pero el grado más elevado de la reacción debido a ser la temperatura más alta permitió añadir más pentafluoroclorobenceno durante la reacción. En total se añadieron 700 g. de pentafluoroclorobenceno en el espacio de cinco días. Finalmente se destiló la mezcla reaccional y se fraccionaron los destilados combinados, obteniéndose:

- 5. hexafluorobenceno 320 g.
- 10. pentafluoroclorobenceno
- 15. no alterado 280 g.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 3 de octubre de 1963, nº 38976/63; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE



COMPUESTOS DE FLUOROCLOROBENCENO", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento de obtención de compuestos de fluoroclorobenceno", de fórmula general $C_6F_nCl_{6-n}$, donde n es un número entero del 4 al 6, mediante la fluoración de un fluoroclorobenceno que posee menos átomos de flúor en la molécula calentándolo a 150-250 °C. con un fluoruro de metal alcalino seco en un medio de reacción orgánico, líquido, polar, no donante de protones, caracterizado por el hecho de que los productos volátiles después de abandonar el medio de reacción se condensan continuamente y son devueltos a él continuamente por un punto situado por debajo de su superficie.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el medio de reacción orgánico líquido, polar, no donante de protones, pertenece al grupo consistente en sulfona de tetrametileno, dimetilformamida y dimetilacetamida, y el fluoruro de metal alcalino es fluoruro potásico.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el fluoroclorobenceno que posee menos átomos de flúor en la molécula es trifluorotriclorobenceno y la temperatura de reacción es de 200 a 230°C., siendo el medio de reacción sulfona de tetrametileno.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2 en el que el fluoroclorobenceno que posee menos átomos de flúor en la molécula es tetrafluorodichlorobenceno, siendo la temperatura de reacción de 200 a 230°C. y siendo el medio de reacción sulfona de tetrametileno.
25. 30.

- 3 OCT 1964



304634

5.
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2 en el que el fluoroclorobenceno que posee menos átomos de flúor en la molécula es pentafluoroclorobenceno, siendo la temperatura de reacción de 200 a 230°C, y siendo el medio de reacción sulfona de tetrametileno.

10.
6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4 adaptado para aislar el isómero meta de tetrafluorodiclorobenceno en el cual el fluoroclorobenceno que posee menos átomos de flúor en la molécula es tetrafluorodiclorobenceno en forma de una mezcla de sus isómeros orto y meta, y la fase líquida que queda en el recipiente de reacción después de haber sido fluorado dicho tetrafluorodiclorobenceno para producir pentafluoroclorobenceno y hexafluorobenceno se fracciona para producir el citado isómero meta.

15.
7ª.- Procedimiento de obtención de compuestos de fluoroclorobenceno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.
Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 3 OCT. 1964

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A. GOMEZ ACEBO Y MOJER
S. R.