



1967

3 3 3 9 3 1

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PERFLUOALQUIL-ALQUIL-ETERES"

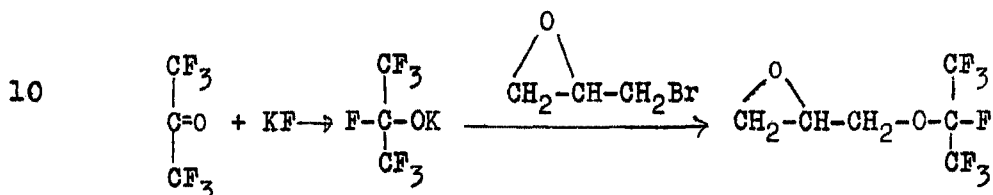
Memoria descriptiva

Es sabido (A. G. Pittman y D.L. Sharp. polymer Letters 3 PP, 379, 1965) que en la transformación de hexafluoroacetona con fluoruro de potasio en un disolvente inerte se forma un compuesto de adición al que se atribuye la estructura del heptafluoroisopropilato potásico. Es sabido, además, que puede transformarse este compuesto de adición en heptafluoroisopropil-



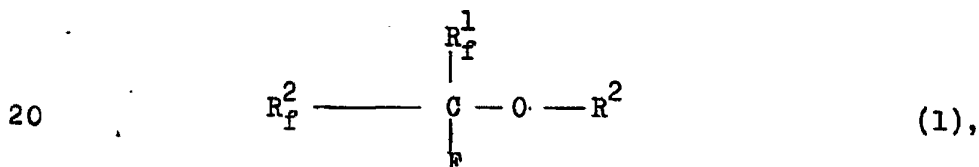
EP. 1967

glicidil-éter con epibromhidrina:



15 El éxito de esta reacción es de atribuir a una activación del bromo por el grupo epoxi. La introducción de otros restos, por ejemplo del resto de etilo, no ha sido posible de este modo.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse nuevos ésteres alifáticos unilateralmente perfluorados de la fórmula general (I)



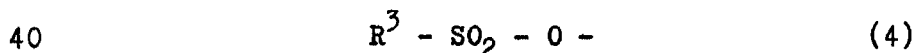
25 - donde R_F^1 representa un grupo trifluometilo o un átomo de fluor, R_F^2 representa un resto de alquilo perfluorado ramificado con 3 a 7 átomos de carbono o el grupo $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n$ -, en el que n es un número entero comprendido entre 0 y 6, y R^2 representa un resto de alquilo eventualmente sustituido, de cadena recta o ramificada, con 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente, y preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono transformando compuestos perfluocarbonílicos de la fórmula general (2)



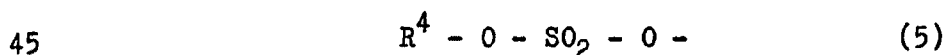
35 donde R_F^1 y R_F^2 tienen los significados anteriormente mencionados, previa adición de fluoruro potásico, en un disolvente inerte con respecto a los participantes en la reacción, con compuestos de la fórmula general (3)



donde R^2 tiene el significado anteriormente indicado y X representa un átomo de cloro de bromo o de yodo o un resto de ácido sulfónico de la fórmula general (4)



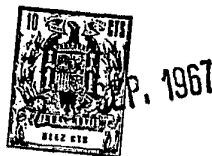
donde R^3 representa un resto de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente, y preferiblemente el grupo metilo o etilo, o un resto de fenilo o de p-toluilo, o un resto de la fórmula general (5)



donde R^4 representa un grupo alquilo, y preferiblemente el grupo metilo o etilo. El aislamiento de los productos obtenidos se verifica de manera en si conocida.

50 El resto de alquilo indicado con R^2 puede estar sustituido por ejemplo, por átomos de halógeno, preferiblemente átomos de cloro o bromo, por grupos alcoxi, preferiblemente grupos metoxi o etoxi, grupos alquil-COO-CH₂-, CH₂-CH-O-CO-, ciano o carba-looxi.

55 En lo que concierne a las condiciones cuantitativas de los componentes que se hacen reaccionar, es conveniente transformar 1 mol de compuesto perfluocarbonílico de la fórmula genera (2) mencionada con cuando menos 1 mol de fluoruro potásico, y el producto intermedio así formado con 1 mol del compuesto de la fórmula general (3). El fluoruro potásico puede ser
60 empleado también en un exceso molar superior, por ejemplo en un exceso molar superior, por ejemplo en un exceso molar de 1,1

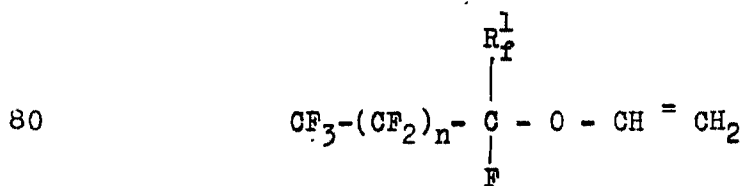


hasta 2,0 También el compuesto de la fórmula general (3) mencionada puede ser empleado en exceso.

65 La adición del fluoruro de potasio se verifica convenientemente a temperaturas comprendidas entre -60° y +30° C. aproximadamente, y preferiblemente entre -40° y +20° C. aproximadamente, y la transformación de los productos intermedios así formados con los compuesto de la mencionada fórmula general (3) a 70 temperaturas comprendidas entre aproximadamente 30° y 130° C., y preferiblemente entre 40° y 80° C. aproximadamente.

La reacción puede ser ejecutada en un autoclave.

Siempre que se transforma según el procedimiento con compuestos de la mencionada fórmula general (3), representando 75 R² un resto de alquilo beta halogenado, por ejemplo el grupo beta-bromoetilico, los correspondientes productos finales de la fórmula (1) pueden ser transformados de manera conocida, por disociación de hidrácidos de halogeno, en los correspondientes éteres vinílicos perfluorados de la fórmula general



Son adecuados disolventes inertes frente a los participantes en la reacción los disolventes polares, como por ejemplo los éteres, por ejemplo el éter diglicoldimetílico o el 85 tetrahidrofurano, el acetonitrilo, la acetona, la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo.

Mientras que por regla genera, como se ha descrito anteriormente, se procede adicionando el fluoruro potásico al compuesto de perfluocarbonilo - para lo cual es conveniente emplear el 90 fluoruro potásico suspendido en el disolvente inerte - se puede



P. 1967

sin embargo proceder también añadiendo el compuesto de la fórmula general (3) ya al empezar la suspensión de fluoruro potasico, provocando la reacción mediante adición del compuesto de perfluocarbonilo.

95 Los productos obtenidos según la invención constituyen valiosos productos intermedios para la obtención de polímeros y narcóticos. Los productos del procedimiento, por ejemplo, en los cuales R^2 representa un resto de alquil beta-halogenado, pueden ser transformados por tratamiento con álcalis en los
100 correspondientes compuestos vinilicos, que pueden ser polimerizados en polímeros que rechazan el aceite y el agua. Los compuestos sin sustituir pueden ser transformados por halogenación en valiosos narcóticos de inhalación. Además, algunos de los productos del procedimiento pueden tambien ser empleados
105 directamente como narcóticos.

Ejemplo 1

 Con una suspensión de 15,0 y (0,26 mol) de fluoruro potasico y 120 ml de éter diglicoldimetilico que se halla
110 en un recipiente de reacción provisto de agitador, de refrigerador y de tubo de alimentación de gas, Se introducen a -60° C. 29,0 g (0,25 mol) de fluoruro trifluoacetílico. Se deja alcanzar la temperatura ambiente y se añaden luego 39 g (0,25 mol) de yoduro de etilo. A continuación, se mantiene la mezcla de
115 reacción durante 65 horas a 80° C. en un autoclave de acero de 0,5 l. con agitador. Previo enfriamiento, se separa la mezcla de reacción por destilación fraccionada. La fracción de un p. e. de 29° - 32° C. está constituida por 12 g de pentafluoetil-
120 etil éter, lo que corresponde a un rendimiento del 35% de la teoría, referido al fluoruro trifluoacetilico empleado.



EP. 1967

Ejemplo 2

Enfriando a -40° C. y agitando, se le añaden a una mezcla de 30 g (0,15 mol) de éster etílico de ácido p- toluensulfónico
125 10 g (0,17 mol) de fluoruro potásico y 100 ml de éter diglicol-
dimetilico en un recipiente de reacción como el descrito en
el Ejemplo 1. 25 g (0,15 mol) de hexafluoroacetona. Se deja
alcanzar la temperatura ambiente y se calienta a continuación
durante 3 horas a 70° C. Se forma un precipitado de p-toluol-
130 sulfonato potásico. Aplicando vacío (16 Torr), se destila el
producto en un separador enfriado a 80° C. y a continuación
se destila nuevamente por fraccionamiento a presión normal. La
fracción a $45 - 46^{\circ}$ C. está constituida por 23 g de heptafluoroiso-
propil-etil-éter, que corresponde a un rendimiento del 72% de la
135 teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada.

Ejemplo 3

Se carga un matraz provisto de termómetro, de tubo de
alimentación de gas y de refrigerador con 64 g (1,10 mol) de
140 fluoruro potásico o 264 g (1,00 mol) de éster dodecílico de
ácido metansulfónico y 800 ml de éter diglicoldimetílico.
Agitando, se alimentan a dichas mezclas 166 g (1,00 mol) de
hexafluoroacetona, calentándose durante 8 horas a $70^{\circ} - 80^{\circ}$ C.
Para la preparación, se adiciona la mezcla de reacción con
145 agua helada, se separa la fase insoluble en agua con adición
de cloruro de metileno, se agita dos veces con agua, se seca
sobre sulfato sódico y se destila dos veces. La fracción princi-
pal se compone de 106 g de éter heptafluoroisopropildodecílico
de punto de ebullición de $113^{\circ} - 114^{\circ}$ C. a 8 Torr. El rendi-
150 miento es del 30% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona
empleada.



SEP. 1967

Ejemplo 4

155 En un autoclave de acero de 1 l. se encuentran 81 g
(1,4 mol) de fluoruro potásico, 200 g (1,25 mol) de éster
beta-cloroetilico de ácido metansulfónico y 350 ml de éster
diglicoldimetilico. Se enfría la mezcla a 0º C. y se
evacua el autoclave. Luego se introducen con agitación 190 g
160 (1,15 mol) de hexafluoroacetona y se calienta a continuación
durante 65 horas a 80º C. Se pasa el producto de la mezcla
de reacción primero por destilación en el vacío a un separador
enfriado a -80º C. y se purifica a continuación por destilación
fraccionada. Se obtiene 167 g de éter heptafluoroisopropil-beta-
cloro-etilico (p.e. 90-92 C.), lo que corresponde a un rendimien-
165 to del 58% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada.

Ejemplo 5

Se ponen en un recipiente de reacción provisto de agitador,
de refrigerador y de tubo de alimentación de gas 170 g (1,35
170 mol) de dimetilsulfato, 80 g (1,38 mol) de fluoruro potásico
y 250 g de éster diglicoldimetilico. A temperatura ambiente se
introducen, agitando vigorosamente 166 g (1 mol) de hexafluoroa-
cetona. A continuación, se calienta la mezcla de reacción duran-
te 6 horas a temperatura de reflujo (45º C. aprox.). Se destila
175 el producto de reacción, juntamente con una parte del disolvente
en vacío en separadores enfriados a -80º C. y a continuación
se somete a una destilación fraccionada. Se obtienen 190 g
de éster heptafluoroisopropil-metilico, de p.e. 29º C., lo que
corresponde a un rendimiento del 95% de la teoría, referido
180 a la hexafluoroacetona empleada.



SEP. 1967

Ejemplo 7

En un recipiente de reacción provisto de agitador, de refrigerador y de tubo de alimentación de gas, se hace una
185 suspensión constituida por 135 g (1,10 mol) de éster etílico de ácido cloroacético, 70 g (1,20 mol) de fluoruro potásico y 250 g de disolvente. Como disolventes, se emplean a) acetonitrilo, b) eter diglicoldimetílico, c) sulfóxido de dimetilo o d) dimetilformamida. A temperatura ambiente, se
190 introducen en la mezcla, agitando vigorosamente, 166 g (1 mol) de hexafluoroacetona.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción. En a) y respectivamente b) se establece a 60° C. y respectivamente a 70° C. un reflujo mientras que en c) y d) se puede calentar
195 a 90°C sin reflujo. Se mantienen durante 9 horas las temperaturas indicadas. Previa separación del precipitado por filtración, se somete el filtrado a una destilación fraccionada. De éster etílico de ácido heptafluoroisopropoxi-acético, se obtiene en el caso:

- 200 a) 20 g (rendimiento 7% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada);
b) 55 g (rendimiento 20% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada);
c) 215 g (rendimiento 79% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada);
205 d) 239 g (rendimiento 88% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada).

Ejemplo 8

210 En un recipiente de reacción provisto de agitador, de refrigerador y de tubo de alimentación de gas, se ponen 70 g. (1,20 mol) de fluoruro potásico, 149 g (1,20 mol) de 1-bromopropano y 250 g de dimetilformamida. En esta mezcla, Se



P. 1967

215 alimentan agitando 166 g (1 mol) de hexafluoroacetona
a temperatura ambiente. A continuación se calienta la mezcla
de reacción 50 horas a 75 \pm - 80 \pm C., y a continuación se
destila a presión reducida en separadores enfriados a -80 \pm C.
Del producto de destilación, se obtiene por destilación
fraccionada 173 g de éter heptafluoroisopropil-n-propílico, de
220 p.e. 67 \pm - 68 \pm C., correspondientes a un rendimiento del
76% de la teoría, referido a la hexafluoroacetona empleada.

Ejemplo 9

225 En un recipiente de reacción provisto de agitador, de
refrigerador y de tubo de alimentación de gas, se ponen 122 g
(2,1 mol) de fluoruro potásico, 507 g (2,6 mol) de 1,2-dibromo-
etano y 500 g de dimetilformamida. En esta mezcla se introducen,
agitando, 332 g (2,0 mol) de hexafluoroacetona a temperatura
ambiente. A continuación, se calienta la mezcla de reacción
230 durante 12 horas a 80 \pm - 85 \pm C. Se agita con 2 l. de agua helada
la mezcla enfriada de reacción. Se separa la fase inferior que se
forma y se seca con cloruro cálcico. Mediante sucesiva destila-
ción, se obtienen 396 g de una fracción de punto de ebullición
103 \pm - 107 \pm C., constituida en un 60% aproximadamente de éter
235 heptafluoroisopropil-beta-brometilico. El resto de la fracción
esta constituido por éter glicol-bis-(heptafluoroisopropílico) y
dibromoetano.

240 En una mezcla de 168 g (3 mol) de hidróxido potásico
pulverizado y 250 g de glicol dietilénico se hacen gotear a
80 \pm C., agitando, 293 g de la mezcla obtenida de la manera
anteriormente descrita. Los vapores que salen a través de un
refrigerador de reflujo mantenido a 30 \pm C. son condensados en
un separador de enfriamiento hasta que nada pasan ya. El



EP. 1967

producto en bruto es purificado por destilación fraccionada.

245 Se obtienen 32 g de éter heptafluoroisopropil-vinílico, de punto de ebullición 29° - 30° C.

Ejemplo 10.

250 En un autoclave de acero con agitación magnética, se ponen 29 g (0,50 mol) de fluoruro potásico, 77 g (0,50 mol) de sulfato dietílico y 200 ml de éter diglicoldimetílico. Previo cierre y evacuación del autoclave, se introducen ulteriormente, agitando a temperatura ambiente, 48 g (0,42 mol) de fluoruro de trifluoacetilo y se sigue agitando durante 12 horas a 60° C. Se destila 255 el producto en bruto a 200 Torr. en un balón enfriado a -80° C., y se purifica por destilación fraccionada. Se obtienen 50 g de éter pentafluoroetil-etílico de p.e. 26° - 28° C., que corresponden a un rendimiento del 85% de la teoría, referido al fluoruro trifluoacetílico empleado.

260 Ejemplo 11

En un matraz agitador provisto de tubo de alimentación de gas, de termómetro y de refrigerador, se ponen 32 g (0,55 mol) de fluoruro potásico 93 g (0,60 mol) de sulfato dietílico y 265 250 ml de dimetilformamida, alimentándose a la mezcla, agitando, 83 g (0,50 mol) de fluoruro perfluopropionílico. Después de calentar 6 horas a 50° C., se descompone la mezcla de reacción mediante destilación con vapor de agua, se separa el producto en bruto del producto de destilación, se lava con solución 270 de sosa cáustica diluida caliente se separa y se seca con cloruro cálcico. Por destilación fraccionada, se obtienen 57 g de éter-n-heptafluoropropil-etílico, de p.e. 51° a 52° C., correspondientes a un rendimiento del 53% de la teoría, referido al fluoruro perfluopropionílico empleado.



EP. 1967

275

Ejemplo 12

280

285

290

En un matraz de agitación provisto de termómetro y de refrigerador de reflujo, se ponen 15 g (0,26 mol) de fluoruro potásico, 33 g (0,26 mol) de sulfato dimetilico, 64 g (0,15 mol) de fluoruro perfluooctanoilico y 100 ml de dimetilformamida. Se calienta la mezcla agitando intensamente durante 24 horas a 45° - 50° C. A continuación, se regula la mezcla de reacción sobre un pH 7 - 8, se destila con vapor de agua y se separa el producto bruto del producto de destilación. Previo secado con un poco de cloruro calcico, se destila en una pequeña columna. Después de 5 g de primer producto, de un p. e. de 140° - 146°C., se obtienen 34 g de éter heptadecafluooctilmetilico, de p.e. 147° - 149° C. El rendimiento es el 50,5% de la teoría, referido al fluoruro perfluooctanoilico empleado

Ejemplo 13

295

300

En un autoclave de acero de 0,5 l. con agitación magnética, se ponen 26 g (0,45 mol) de fluoruro potásico, 90 g (0,45 mol) de éster etilico de ácido toluensulfónico, 106,4 g (0,40 mol) de perfluoro-isopropil-metil-cetona y 250 ml de dimetilformamida, y se calienta 24 horas a 50° C. y 12 horas a 70° C. Previo enfriamiento a temperatura ambiente, se destila con vapor de agua la mezcla de reacción, se separa el producto en bruto del producto de destilación, se seca con cloruro calcico y se destila en una corta columna. El rendimiento de éter undecafluoro-sec.-isoamil-etilico, de p.e. 90° C., es de 52 g Referido a la perfluoro-isopropil-metil-cetona empleada, ello corresponde a un rendimiento del 41,5% de la teoría.



305 Ejemplo 14

En un matraz agitador provisto de termometro, de embudo de goteo con compensación de presión) y de refrigerador, se ponen en 60 ml de dimetilformamida absoluta 12,8 g (0,22 mol) de fluoruro potásico seco, Se añaden a ello, agitando vigorosamente, 53,2 g (0,20 mol) de trifluometilheptafluoroisopropil-cetona, y después 34 g (0,22 mol) de sulfato dietilico.

315 Se calienta esta mezcla durante 2 horas a una temperatura de baño de 50º C., luego se sube lentamente la temperatura hasta 80º C., se mantiene esta temperatura durante 1 hora y se calienta a continuación otras 15 horas a 60º C. Previo enfriamiento, se somete a destilación con vapor de agua el producto de la reacción, se separa la fase interior del producto de destilación, se seca sobre Na_2SO_4 y se fracciona en una columna.

320 Se obtienen 46 g de éter undecaflúo-sec.-isoamil-etilico, de p. e. 90ºC. Esta cantidad, referida a la cantidad de la perfluocetona empleada, corresponde a un rendimiento del 73% de la teoria.

325 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania los dias 2 de Diciembre de 1.965 y 17 de Mayo de 1.966 bajo los números F 47 817 IVb/12o y F 49 222 IVb/12o respectivamente, se acoge a los beneficios del articulo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del articulo 4º del Convenio de la Unión;

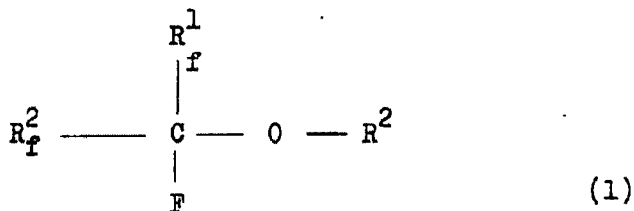


230

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtencion de eteres alifáticos unilateralmente perfluorados de la fórmula general (1)

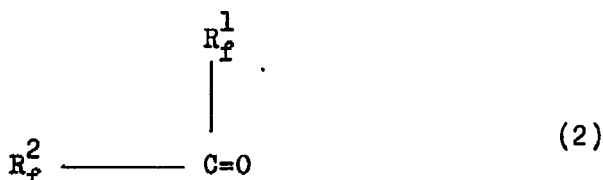
235



240

donde R^1_f representa un grupo trifluometilo o un átomo de flúor, R^2_f representa un resto de alquilo perfluorado ramificado de 3 a 7 átomos de carbono o el grupo $CF_3-(CF_2)_n-$, donde n representa un número entero comprendido entre 0 y 6, R^2 representa un resto de alquilo eventualmente sustituido de cadena recta o ramificada de 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente - caracterizado por transformarse en compuestos perfluocarbonílicos de la fórmula general (2)

245



250

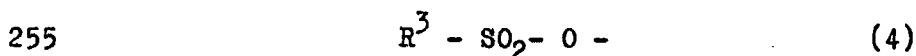
donde R^1_f y R^2_f tienen los significados anteriormente indicados - previa adición de fluoruro de potasio, en un disolvente inerte con respecto a los participantes en la reacción, con compuestos de la fórmula general (3)



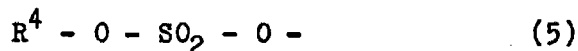
SEP. 1967



donde R^2 tiene el significado anteriormente indicado y X representa un átomo de cloro de bromo y de yodo, o un resto de ácido sulfónico de la fórmula general (4)



donde R^3 representa un resto de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente o un resto de fenilo o de p-teluillo, o un resto de la fórmula general (5)

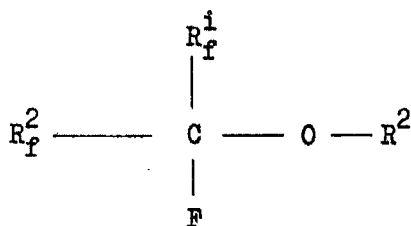


260 en la que R^4 representa un grupo alquilo.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de ejecutarse la transformación en acetona, éter diglicoldimetílico, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfoxido o acetonitrilo.

265 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracteriza do por transformarse los compuestos correspondientes obtenidos en la transformación con compuestos de la fórmula (3) - en la que R^2 representa un resto de alquilo beta-halogenado - por disociación de hidrocido de halogeno, en los correspondientes
270 éteres vinílicos perfluorados

4). Compuestos de la fórmula general





1967

275 donde R_F^1 representa un grupo trifluometilo o un átomo de
flúor, R_F^2 representa un resto de alquilo perfluorado ramificado
de 3 a 7 átomos de carbono, o el grupo $CF_3-(CF_2)_n-$, en el que
n representa un número entero comprendido entre 0 y 6, y R^2
280 representa un resto de alquilo eventualmente sustituido de ca-
de na recta o ramificada, de 1 hasta aproximadamente 18 átomos
de carbono.

5). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PERFLUOALQUIL-ALQUIL-
ETERES".

285 Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas
por un solo lado de sus caras

29 de Noviembre de 1966