



335524

24 D

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPUESTOS
ORGANICOS FLUORADOS"

=====

Inventores: Franco Gozzo y Giovanni Camaggi

Prioridades: Solicitudes de patente en Italia
núms. Verb. 12729, 17912 y 18648,
de fechas 24 diciembre 1965, 16
mayo 1966 y 3 junio 1966, respec-
tivamente.

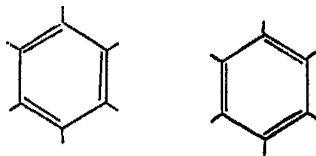


MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos compuestos fluorados, en particular hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno, trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno y sus derivados de bromo así como a la forma de producir dichos compuestos partiendo respectivamente de hexafluobenceno y octafluotolueno. - - - -

10. Estos fluocompuestos son productos nuevos, muy interesantes como intermedios para la producción de varios productos sintéticos obtenibles explotando las propiedades olefinicas de los dobles enlaces y/o la facilidad de abrir el puente entre los átomos de carbonos saturados. - - - - -

15. Las propiedades químicas del benceno y sus derivados han sido investigadas desde hace tiempo en el campo de la teoría de la resonancia entre las dos fórmulas posibles de Kekulé:



20. La pérdida del caracter olefínico que presentan los tres dobles enlaces y la alta simetría molecular -demostrada por métodos físicos- pueden explicarse considerando un desplazamiento de los dobles enlaces que da un caracter in

335524



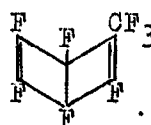
termedio entre un enlace simple y un doble enlace a los seis enlaces C-C del anillo. - - - - -

Se ha hallado que, bajo condiciones particulares, el hexafluobenceno y el octafluotolueno -cuyas propiedades a
5. romáticas son conocidas- se convierten en sus isómeros correspondientes que tienen propiedades físicas y químicas según, respectivamente, la estructura del hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno (I) y del trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno (II y II'). - - - - -

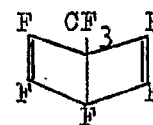
10. Estos nuevos compuestos, aunque son de un peso molecular correspondiente a la fórmula C_6F_6 o $CF_3-C_6F_5$, tienen de hecho dos dobles enlaces olefinicos como se demuestra por la reacción de adición que sufren, en presencia de bromo, para dar los dibromoderivados o los tetrabromoderivados. La
15. adsorción de infrarrojos en la zona de los dobles enlaces y el espectro N.M.R. (resonancia magnética nuclear) concuerdan con las fórmulas estructurales siguientes:



(I)



(II)



(II')

Bajo calentamiento a una temperatura por encima de 60°C-70°C estos compuestos se reisonerizan al compuesto a
20. romático fluoreado de partida por medio de una simple reacción térmica, mientras que puede procederse a un almacena-

335524

24 Dic.



je durante largo tiempo a temperatura ambiente sin que aparezca ninguna alteración. - - - - -

Según una realización preferida del procedimiento de esta invención, la producción de estos compuestos puede realizarse como sigue: - - - - -

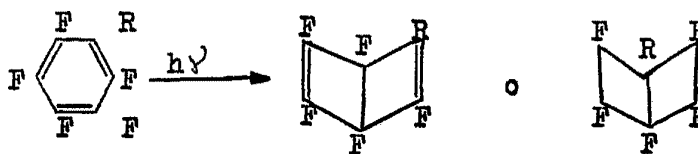
5.

Se somete hexafluobenceno u octafluotolueno a la irradiación de rayos ultravioletas que presentan una longitud de onda de 2537 Å, proporcionada por una lámpara de vapor de mercurio del tipo de baja presión. - - - - -

10.

Las mejores condiciones resultan ser las obtenidas sometiendo los vapores de fluocompuesto de partida mezclados con gases inertes a irradiación de ultravioletas, a una temperatura entre 5° y 70°C, y a una presión total comprendida entre 40 y 1000 mm Hg. La reacción de isomerización se ilustra por medio del esquema siguiente: - - - - -

15.



en donde R- equivale a F o a -CF₃. - - - - -

La reacción se acelera altamente en presencia de gas inerte como por ejemplo N₂, O₂, CO₂. La conversión porcentual de hexafluobenceno a perfluobiciclohexadieno depende -con respecto a una intensidad dada de la fuente de ultravioletas- del tiempo de irradiación: prolongando este tiempo en una cantidad adecuada se obtendrá una mezcla en la

20.

335524



cual predomina la forma de isómero bicíclico. Por ejemplo, exponiendo una mezcla de vapores de hexafluobenceno y oxígeno en relación molar 1:1, a una presión total de 120 mm Hg, a la irradiación de una lámpara Westinghouse G 36 T GH,

5. el hexafluobenceno se convirtió, después de 6 horas, en su isómero en la cantidad del 50%, aproximadamente, y, después de 9 horas, se obtuvo una conversión del 60%. - - - - -

Cuando la reacción de isomerización baja (habiéndose ya obtenido valores de conversión altos), permaneciendo sin embargo dentro de los límites de operación, se ha hallado que es preferible parar la irradiación a valores de conversión de alrededor del 60% y separar después los dos componentes por medio de destilación fraccionaria. Esta última operación es muy fácil puesto que el perfluobiciclohexadieno

10. no tiene -a presión ambiente- un punto de ebullición igual a 52°C, que es aproximadamente 28°C inferior al punto de ebullición del hexafluobenceno. - - - - -

15.

El hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno se combina fácilmente con el bromo dando el bromoderivado 2,3-dibromohexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-5-eno y el tetrabromoderivado 2,3,5,6-tetrabromohexafluobiciclo-(2,2,0)-hexano, que son también productos nuevos. - - - - -

20.

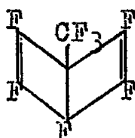
El 1-trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno y el 2-trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno, obtenidos partiendo de octafluotolueno, tienen un peso molecular, determinado por espectrometría de masas, de 236. A estos compuestos puede combinárseles bromo, según técni-

25.

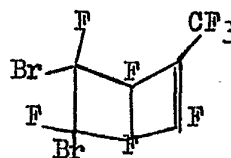
335524



cas conocidas, para dar una mezcla de 1-trifluometil-5,6-di
bromopentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2-eno (III) y 2-trifluo
metil-5,6-dibromopentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2-eno (IV),
correspondientes a las fórmulas siguientes: - - - - -



(III)



(IV)

5. La mezcla de los dos isómeros (III) y (IV) en el esta-
do de vapor, sometida a calentamiento a temperaturas alre-
dedor de 80°C, durante una hora o más, se convierte cuanti-
tativamente de nuevo en el octafluotolueno de partida. - -

10. La reacción de isomerización puede tener lugar por me-
dio de la irradiación de hexafluobenceno u octafluorotolue-
no puros. Sin embargo se ha hallado que es preferible ope-
rar en presencia de gases inertes diluyentes como por ejem-
plo CO₂, aire, N₂, O₂. - - - - -

15. Cuando tiene lugar la operación en presencia de gases
inertes, las relaciones molares entre el hexafluobenceno y
dichos gases están comprendidas entre 01 y 10, pero prefe-
rentemente entre 0,5 y 2. - - - - -

20. La temperatura a la que se realiza la reacción está
comprendida entre 5°C y 70°C, pero preferentemente entre
10°C y 60°C. - - - - -

335524



La presión bajo la cual tiene lugar la reacción está comprendida entre 20 y 1000 mm Hg pero preferentemente entre 50 y 800 mm Hg. - - - - -

5. Como fuente de luz ultravioleta pueden utilizarse lámparas de vapor de mercurio comerciales que comprendan la línea 2537 Å. - - - - -

10. A continuación se dan algunos ejemplos para permitir una mejor comprensión de esta invención y con fines puramente ilustrativos, pero no limitativos, de su objeto. En particular los ejemplos 6 a 10 se dan para demostrar adicionalmente la estructura molecular de los productos según la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

15. Se alimentó hexafluobenceno hasta alcanzar una presión absoluta de 60 mm Hg, al tiempo que se añadía también CO₂ hasta alcanzar una presión absoluta total de 120 mm Hg, a una temperatura de 20°C, en un reactor cilíndrico que tenía un diámetro de 70 mm y una longitud de 1000 mm, provisto de una lámpara Westinghouse tipo G 36 T 6 H, montada axialmente en el interior del reactor, en el cual se había realizado previamente el vacío. Después de irradiación durante 9 horas, la mezcla se condensó en un recipiente refrigerado por medio de aire líquido. Se repitió el experimento once veces más bajo las mismas condiciones. Finalmente 25. el producto colectado se sometió a destilación fraccionaria. Se obtuvieron 10 g de hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-



335524

2,5-dieno como fracción con un punto de ebullición constante de 51,2°C bajo una presión absoluta de 742 mm Hg. - - -

El peso molecular de este compuesto, determinado por espectrometría de masas, era 186. - - - - -

5. El espectro de infrarrojos de una muestra de este compuesto presentó las bandas de adsorción siguientes: 1760, 1355, 1075, 926 y 887 cm^{-1} . - - - - -

El espectro N.M.R. del compuesto en presencia de CFCl_3 , según norma interna, presentó dos adsorciones principalmente a 123 y a 191 p.p.m. - - - - -

100

EJEMPLO 2

Se trataron 3 g de hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno a temperatura ambiente, con 2,6 g de bromo añadido gota a gota durante media hora. - - - - -

15. Se obtuvieron 5,5 g de líquido, teniendo este líquido un espectro de infrarrojos con banda de adsorción típica de un doble enlace fluorado (1760 cm^{-1}), de acuerdo con la fórmula de dibromoderivado. - - - - -

Por medio de la eliminación del bromo realizada con zinc -en un medio líquido compuesto por bis-(2-metoxi)-etiléter, a 80°C- se obtuvo una mezcla de hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno con hexafluobenceno. - - - - -

20.

Tratando adicionalmente el dibromoderivado con luz ultravioleta que tenía una longitud de onda superior a 3000

335524



Å, se obtuvo un sólido cristalino con la composición elemental siguiente: C = 14,4%, F = 22,0%, Br = 62,8%. - - - -

Este análisis responde a la fórmula $C_6F_6Br_4$ (composición teórica: C = 14,2%, F = 22,5%, Br = 63,2%). El espectro de infrarrojos no presenta banda atribuible a dobles enlaces y el espectro N.M.R. corresponde a la estructura de 2,3,5,6-tetrebromohexafluobiciclo-(2,2,0)-hexano. - - - -

- 5.

EJEMPLO 3

10. Se alimentaron hexafluobenceno, hasta alcanzar una presión absoluta de 60 mm Hg, y oxígeno, para obtener una presión absoluta total de 120 mm Hg, en un reactor cilíndrico de cuarzo en el cual se había realizado previamente el vacío. Dicho reactor se situó en otro cilindro coaxial de cuarzo lleno de agua destilada a fin de filtrar la luz que tenía una longitud de onda por debajo de 2000 Å, proporcionada por una lámpara del tipo utilizado en el ejemplo 1, situada a un cm del aparato de reacción. - - - -
- 15.

20. La temperatura de la mezcla gaseosa se mantuvo a 20°C durante el tiempo de irradiación. Se tomó una muestra de la mezcla de reacción después de una reacción de 6 horas. Esta muestra se sometió al ensayo por infrarrojos. Este ensayo dió un espectro de adsorción que permitía deducir una conversión de hexafluobenceno en hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno correspondiente a 50% aproximadamente. -

335524



EJEMPLO 4

5. Se alimentaron hexafluobenceno, en cantidad correspondiente a una presión de 60 mm Hg, y N₂, en una cantidad suficiente para dar una presión total de 360 mm Hg, a una temperatura de 20°C, en un reactor cilíndrico que tenía un diámetro de 70 mm y una longitud de 1000 mm, provisto de una lámpara Westinghouse de tipo G 36 T 6 H montada axialmente en el interior. - - - - -

10. Después de una irradiación de 9 horas la mezcla se condensó en un recipiente refrigerado, por medio de aire líquido. El experimento se repitió cinco veces más, bajo las mismas condiciones. El producto finalmente colectado se sometió a destilación fraccionaria. Se obtuvieron 4,8 g de hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno como fracción con un punto de ebullición constante de 52°C, bajo presión ambiente. - - - - -

15.

EJEMPLO 5

20. Se alimentaron nitrógeno, hasta alcanzar una presión de 150 mm Hg, y hexafluobenceno, hasta una presión de 300 mm Hg, en el mismo aparato que se ha indicado en el ejemplo 1, situado en un baño mantenido termoestáticamente a una temperatura de 55°C. Se tomó una muestra gaseosa del reactor después de una irradiación de 9 horas. Bajo análisis de infrarrojos, esta muestra resultó ser una mezcla de hexafluobenceno y hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno. - - -

25.



335524

EJEMPLO 6

Se alimentó octafluobenceno, hasta alcanzar una presión absoluta de 30 mm Hg, y se añadió N₂, hasta alcanzar una presión absoluta de 100 mm Hg, a una temperatura de

5. 20°C, en un reactor cilíndrico que tenía un diámetro de 70 mm y una longitud de 1000 mm, en el que se había realizado previamente el vacío, y que estaba provisto de una lámpara de ultravioletas, montada axialmente en el interior y que emitía la mayor parte de su energía radiante a una longitud

10. de onda de 2537 Å. - - - - -

Después de irradiación durante 10 horas, la mezcla se condensó en un recipiente refrigerado por medio de aire líquido. - - - - -

El experimento se repitió varias veces y el producto

15. se colectó hasta tener una cantidad de 50 g del mismo, que se sometió a destilación fraccionaria bajo una presión de 458 mm Hg. - - - - -

Se obtuvieron 11,8 g de una fracción con un punto de ebullición de 48-50°C, mientras que la mezcla restante se

20. destiló a una temperatura de entre 50°C y 80°C, y estaba constituida principalmente por el producto de partida. - -

La primera fracción demostró estar compuesta por una sustancia que tenía las características siguientes: - - -

Punto de ebullición: 62-63°C a presión atmosférica,

25. Peso molecular (determinado por espectrometría de masas):
236,



335524

EJEMPLO 8

Se añadieron, gota a gota, bajo agitación, 2,4 g de hexafluobiciclohexadieno disueltos en 10 cc de etanol, a una solución de etilato de sodio en etanol, mantenida a una temperatura comprendida entre 0° y 10°C. Después de la adición de dicha solución, la mezcla se agitó continuamente a temperatura ambiente, durante 3 horas. - - - - -

Luego se añadieron 50 cc de HCl al 10% y se separó la capa orgánica que se formaba; esta capa estaba compuesta por 2,5 g de una mezcla de 2,5-dietoxitetrafluobiciclohexadieno (I) y de 2,6-dietoxitetrafluobiciclohexadieno (II). El espectro I.R. de esta mezcla presentó una banda a 5,85, correspondiente al aumento de la longitud de onda, debido a la introducción del grupo etoxi en cada doble enlace de la molécula de hexafluobiciclohexadieno. También había presente un par a 9,45 y 9,7 según la estructura etérea. - - - - -

El espectro N.M.R. indicó la presencia en la mezcla de aproximadamente 60-70% de 2,5-dietoxiderivado, estando constituido el resto por 2,6-dietoxiderivado. - - - - -

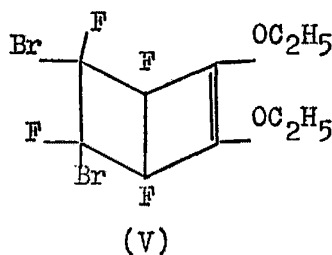
Calentada a reflujo durante 3 horas (la temperatura de los vapores era de 190-195°C), la mezcla de los dos derivados dió lugar a la isomerización de ambos derivados, respectivamente, en paradietoxitetrafluobenceno y metadietoxitetrafluobenceno, como lo demuestra el espectro I.R. del producto obtenido. - - - - -

335524



EJEMPLO 9

Se añadieron, gota a gota, bajo agitación, 4,2 g de 2,3-dibromohexafluobicciclo-(2,2,0)-hexa-5-eno disueltos en 20 cc de etanol absoluto, a una solución de etilato de sodio en etanol, mantenida a una temperatura comprendida entre 0° y 10°C. Operando como en el ejemplo 8, se obtuvieron 4 g de 2,3-dibromo-5,6-dietoxitetrafluobicciclo-(2,2,0)-hexa-5-eno, cuyos espectros I.R. y N.M.R. respondían a la fórmula estructural siguiente: - - - - -



10. EJEMPLO 10

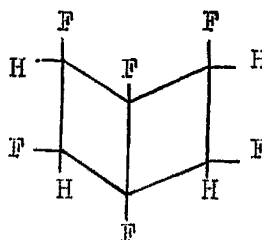
Se trató 1 g de 2,3-dibromo-5,6-dietoxitetrafluobicciclo-(2,2,0)-hexa-5-eno, obtenido como en el ejemplo 9, con zinc en polvo, en acetona hirviente, durante 1 hora, y después la solución se filtró y se le añadió agua en exceso, a fin de separar la capa orgánica. Esta capa se destiló bajo vacío sobre P₂O₅, para dar 0,6 g de 2,3-dietoxitetrafluobicciclohexadieno (V), identificado por medio de análisis I.R. y N.M.R. Este derivado, bajo calentamiento a reflujo, se izomerizó en ortodietoxitetrafluobenceno, como lo demostró el análisis I.R. - - - - -



335524

EJEMPLO 11

5. Se disolvieron 1,7 g de hexafluobiciclohexadieno en 10 cc de etanol absoluto. A esta solución se le añadieron 0,5 g de paladio soportado por polvo de carbón (20% Pd). Se hizo que la solución absorbiera, bajo agitación, 450 cc de H₂ a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante 45 minutos. Después de que cesó la absorción, se filtró la solución, se destiló el alcohol y se sublimó el residuo cristalino a 60°C bajo vacío, para dar 1,1 g de 2H, 3H, 5H, 6H-hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexano (VI) que tenía un punto de fusión de 90-91°C. El análisis elemental y el espectro I.R. y N.M.R. respondían a la fórmula estructural siguiente:



(VI)

EJEMPLO 12

15. Se alimentaron hexafluobenceno, en cantidad correspondiente a una presión de 60 mm Hg, y N₂, en cantidad suficiente para dar una presión total de 820 mm Hg, a 20°C de temperatura, en un reactor cilíndrico que tenía un diámetro de 70 mm y una longitud de 1000 mm, provisto de una lámpara Westinghouse del tipo G 36 T GH, montado axialmente en el

335524



interior. - - - - -

Después de una irradiación de 9 horas, la mezcla se condensó en un recipiente refrigerado por medio de aire líquido. El experimento se repitió cinco veces más, bajo las mismas condiciones. El producto total así obtenido se sometió a destilación fraccionaria y se obtuvieron 4,5 g de hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno, como una fracción con un punto de ebullición constante de 52°C, a presión atmosférica. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para obtener compuestos orgánicos fluorados, y más particularmente hexafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno, 1-trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno y 2-trifluometilpentafluobiciclo-(2,2,0)-hexa-2,5-dieno, partiendo de compuestos aromáticos perfluorados, caracterizado porque se somete un compuesto elegido del grupo formado por el hexafluobenceno y el octafluotolueno en estado de vapor, solo o mezclado con gases inertes, a irradiación de luz ultravioleta que comprende la línea 2537 Å, a una temperatura comprendida entre 5°C y 70°C y bajo presiones absolutas comprendidas entre 40 mm Hg a 1000 mm Hg. - -

335524



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos gases inertes se eligen entre CO₂, aire, N₂ y O₂. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto fluorado de partida y dichos gases inertes está comprendida entre 0,1 y 10, y preferentemente entre 0,5 y 2. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las temperaturas de reacción están comprendidas entre 5°C y 70°C, y preferentemente entre 10°C y 60°C. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión de reacción está comprendida entre 40 y 1000 mm Hg, y preferentemente entre 50 y 800 mm Hg. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPUESTOS ORGANICOS FLUORADOS". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 24 DIC. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL