



348927

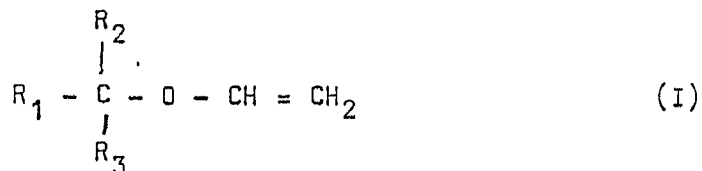
P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
 "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETERES VINILICOS DE ALCOHOLES PERHALOGENADOS".

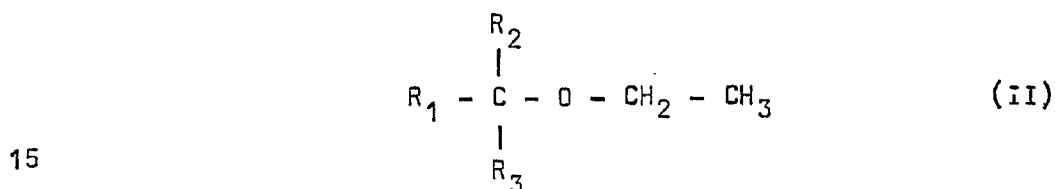
Memoria descriptiva

Se ha comprobado que se obtienen éteres vinílicos de alcoholes perhalogenados de la fórmula general I

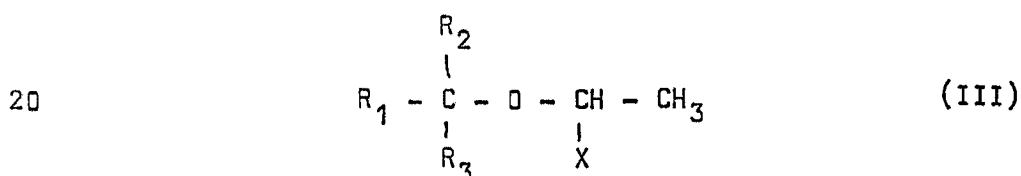




- donde R_1 , R_2 y R_3 representan restos perfluorados de carbono de cadena recta o ramificada, o restos perfluoroclorados de carbono en los cuales el número de los átomos de cloro no es más de aproximadamente un cuarto del número de los átomos de flúor, o átomos de flúor- si se cloran o broman éteres stílicos de alcoholes perhalogenados de la fórmula general II



- donde R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados anteriormente indicados- y se transforman los compuestos así obtenidos de la fórmula general III



- donde R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados anteriormente indicados, y X representa un átomo de cloro o de bromo - por tratamiento con compuestos de acción básica, en presencia de un disolvente o diluyente en éter vinílico de la fórmula general I.

Los restos R_1 , R_2 y R_3 de las fórmulas anteriormente indicadas pueden contener de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferiblemente, en este caso, restos perfluorados de carbono con 1 a 4 átomos de carbono.



Son ejemplos de éteres de la anterior fórmula II susceptibles de ser empleados como compuestos iniciales en el procedimiento según la invención: éter etil-perfluoro-terciobutílico, etil-perfluoro-2-metil-butyl-(2)-éter, etil-perfluoro-3-metil-pentil-(3)-éter, etil-perfluoro-3-metil-pentil-(3)-éter, etil-perfluoro-3-etil-pentil-(3)-éter, pentafluoroetil-etil-éter, heptafluoroisopropil-etil-éter, 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butyl)-etil-éter, trifluorometil-etil-éter, n-heptadecafluorooctil-etil-éter, heptafluorociclobutil-etil-éter y 2-(1.1.1.2.3.3.-hexafluoro-3-cloropropil)-etil-éter.

Los compuestos iniciales II, utilizables en el procedimiento de la invención, son en parte conocidos o pueden ser obtenidos análogamente a procedimientos conocidos. La obtención del trifluorometil-etileter está descrita en la Patente alemana F 52362 IVb/12o de 5 de mayo de 1967.

Los éteres etílicos de alcoholes terciarios perhalogenados pueden ser obtenidos por transformación con medios de etilación de los correspondientes alcoholes. Para ello, pueden emplearse las sales alcalinas o alcalinotérreas de los alcoholes o también los alcoholes mismos si se añaden al propio tiempo compuestos básicos alcalinos o alcalinotérreos, como carbonatos alcalinos o alcalinotérreos. Como medios de etilación son de considerar, ante todo, los haluros etílicos, y preferiblemente el cloruro etílico,



bromuro etílico o yoduro etílico, así como ésteres etílicos de ácido sulfúrico, preferiblemente sulfato dietílico, Como disolventes o diluyentes pueden emplearse éteres, por ejemplo, éteres dietílicos, tetrahidrofurano, dioxano o éter dietilenoglicoldimetílico.

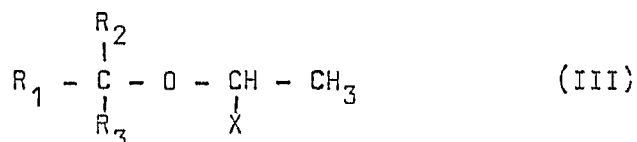
En general, las temperaturas de reacción se encuentran entre aproximadamente 20° y 100° C. La duración de la reacción puede encontrarse en un campo comprendido entre aproximadamente 6 y 60 horas. El aislamiento de los compuestos se verifica de manera corriente.

La cloración y respectivamente bromación de los compuestos iniciales puede verificarse en presencia o en ausencia de un disolvente. Eventualmente, pueden emplearse como disolventes hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o di- o triclorobencenos. A veces, es conveniente realizar la halogenación en presencia de agua y/o de ácido acético. Corrientemente, se emplea el compuesto de la fórmula general II y se añade el medio de halogenación. Como medio de halogenación se emplea preferiblemente cloro o bromo elemental. En lo que concierne a las relaciones cuantitativas, es conveniente mantener la relación molar entre el halógeno y el compuesto de la fórmula II aproximadamente en el campo comprendido entre 0,1 - 1 y 1. Las temperaturas de reacción pueden encontrarse en el campo comprendido entre 0° y 200° C. Convenientemente, se

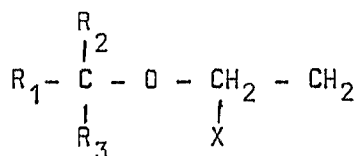


encuentran entre 20° y 150° C., y preferiblemente entre 50° y 120° C. La duración de la reacción está comprendida entre 2 y 12 horas. La reacción es acelerada convenientemente por irradiación mediante una fuente de luz UV. Conve-
85 nientemente, el tratamiento de la mezcla de reacción se ve-
rifica por reiterado lavado con agua, con adición de sulfi-
to sódico y carbonato sódico hidrogenado y secado mediante
cloruro de calcio. El producto en bruto obtenido puede ser
purificado por destilación fraccionada.

90 Además del compuesto alfa-halogenado



se forma generalmente una pequeña cantidad de compuesto
95 beta-halogenado



que eventualmente puede también ser sometido al proceso su-
100 cesivo de deshidrohalogenación.

La separación de hidrácido de halógeno de los
compuestos de la fórmula general III es realizada por tra-
tamiento con compuestos de acción básica, como hidróxidos,
carbonatos, alcoholatos o amidas, alcalinos o alcalinoté-
105 rreos, o compuestos amónicos cuaternarios. Preferiblemente



se emplea metilato sódico.

110 Son adecuados disolventes para el grado III→I los disolventes apróticos, por ejemplo el sulfóxido de dimetilo, el tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, dimetilacetamida y preferiblemente dimetilformamida. La ejecución de la reacción pueda verificarse, por ejemplo, añadiendo el compuesto de la fórmula general III a la base contenida en el disolvente. La relación molar entre la base y el compuesto de la fórmula III tiene que encontrarse aproximadamente en el campo comprendido entre 1 - 2 y 1. Las temperaturas de la reacción tienen que encontrarse en el campo comprendido entre 0° y 100° C. y preferiblemente entre 10° y 50° C., y ser reguladas eventualmente por adición o sustracción de calor. La duración de la reacción puede ser de 2 a 20 horas aproximadamente. La mezcla de la reacción, que no es eventualmente homogénea, es convenientemente agitada. El tratamiento de la mezcla de reacción puede verificarse por separación del producto líquido de reacción que pudiera haberse separado, eventualmente previa adición de agua, o por destilación o separación mediante vapor de agua del producto de la reacción. Los productos en bruto así obtenibles pueden ser purificados por secado y destilación.

115

120

125

130 Los éteres vinílicos obtenibles según el procedimiento con grupo perfluoroalquílico primario y terciario constituyen nuevos compuestos que pueden ser utilizados para



la obtención de nuevas materias sintéticas.

Ejemplo 1

- 135 a) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador y embudo de goteo se ponen 388 g (2,8 mol) de carbonato de potasio, 432 g (2,8 mol) de sulfato de dietilo y 1000 ml de éter dietilenoglicoldimetílico. Enfriando, se añaden a gotas, a 10° - 20° C., 806 g (2,4 mol) de perfluoro-2,3-dimetil-butanol-(2), se agita durante 12 horas sin calentar y luego 8 horas a 70° C. Por destilación con vapor de agua, se saca el producto de la reacción y se separa del destilado. Se obtienen 818 g de producto en bruto que consiste en más de 99% en etil-perfluoro-2,3-dimetil-butyl-(2)-éter. El rendimiento es el 97% del teórico, referido a producto puro y al prefluoro-2,3-dimetil-butanol-(2) empleado. Para la ulterior purificación, se puede someter el producto en bruto, previo secado sobre cloruro de calcio, a una destilación fraccionada (p.e. 111° C.).
- 140
- 145
- b) En un recipiente de reacción provisto de embudo de goteo, termómetro y refrigerador de reflujo, se calientan 690 g (1,9 mol) de etil-perfluoro-2,3-dimetil-butyl-(2)-éter a temperatura de reflujo y se adicionan a gotas con 282 g (1,76 mol) de bromo con irradiación por una lámpara de luz UV. La duración de la reacción es de 10 horas. Se agita la mezcla de reacción una vez con solución de sulfito sódico diluída y otra vez con solución diluída de carbonato sódico
- 155



hidrogenado, se seca con un poco de cloruro de calcio y se purifica por destilación fraccionada. Se obtienen 462 g de alfa-bromoetil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter, de punto de ebullición 67º - 68º C. a 47 Torr. El rendimiento es el 81% del teórico, referido al etil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter. La pureza es de más del 99,8%.

c) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro y embudo de goteo, se ponen 81 g (1,5 mol) de metilato sódico pulverizado y 1000 ml de dimetilformamida. Se añaden a gotas, agitando, 443 g (1,0 mol) de alfa-bromoetil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter. Por enfriamiento, se mantiene una temperatura de 10º - 20º C. A continuación, se agita ulteriormente la mezcla de reacción durante 19 horas a 20º C. aproximadamente. Previa filtración de las sales sin disolver, se separa el filtrado, consistente en dos fases, en el embudo separador, se agita una vez con agua la fase inferior y se vuelve a separar. Se obtienen 315 g de vinil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter en bruto, que corresponden a un rendimiento del 87% del teórico. Previa eliminación de indicios de agua mediante un poco de cloruro de calcio, la pureza del producto en bruto es de más del 99,5%. Por destilación fraccionada (p.e. 100º C.), se obtiene un producto completamente puro.

Ejemplo 2

a) En un recipiente de reacción provisto de tubo de entrada



de gas, de refrigerador y de termómetro, se introducen
808 g (2,22 mol) de etil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-
éter obtenido de la manera descrita en el ejemplo 1a. Irra-
diando con una lámpara de luz UV, se introducen en 1,5 ho-
185 ras 142 g de cloro (2,0 mol). La temperatura de reacción
es de 60 a 80° C. Se agita la mezcla de reacción una vez
con solución de sulfito sódico diluido y otra vez con solu-
ción diluida de carbonato sódico hidrogenado y se seca con
poco cloruro de calcio. Se obtienen 824 g de una mezcla
190 constituida en el 19% aproximadamente de material inicial,
en el 57% aproximadamente de alfa-cloroetil-perfluoro-2,3-
dimetil-butil-(2)-éter, y en el 24% aproximadamente de pro-
ductos secundarios. Por destilación fraccionada, se obtie-
nen 434 g de producto de punto de ebullición 136° - 138° C.
195 El rendimiento es del 64%, referido al etil-perfluoro-2,3-
dimetil-butil-(2)-éter.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, de
termómetro y de embudo de goteo, se introducen 70 g (1,3 mol)
de metilato sódico pulverizado y 1000 ml de dimetilformamida.
200 Se añaden agitando 398 g de alfa-cloroetil-perfluoro-2,3-
dimetil-butil-(2)-éter. Mediante enfriamiento, se mantiene
una temperatura de 8° - 10° C. A continuación, se agita ul-
teriormente la mezcla de reacción, durante 20 horas, a 10° -
20° C. Se separa por filtración la mezcla de reacción de las
205 sales sin disolver, se separa el filtrado, constituido por



dos fases, se agita la fase inferior una vez con agua y se vuelve a separar. Se obtienen 260 g. de mezcla en bruto, constituida en un 70% de vinil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter y en el 30% aproximadamente en alfa-cloroetil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter. El rendimiento es del 62% referido al alfa-cloroetil-perfluoro-2,3-dimetil-butil-(2)-éter transformado. Por destilación fraccionada, se obtienen el producto puro, de punto de ebullición 100º C.

Ejemplo 3

215 a) En un recipiente de reacción provisto de termómetro, de refrigerador y de tubo de introducción de gas, se introducen 870 g (5,30 mol) de pentafluoroetil-etil-éter. Irradiando con una lámpara de luz UV, se introducen 355 g (5,00 mol) de cloro. El calor de la reacción mantiene en ebullición la

220 mezcla de reacción, subiendo la temperatura de 26º C a 45º C. aproximadamente. A continuación, se lava la mezcla de reacción con agua, solución de sulfito sódico y solución de carbonato sódico hidrogenado, se seca con un poco de cloruro de calcio pulverizado y se purifica por destilación fraccionada.

225 Se obtienen 560 g de pentafluoroetil-alfa-cloroetil-éter, de punto de ebullición 56 - 57º C. El rendimiento es del 56% del teórico, referido al cloro empleado.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador y embudo de goteo, se introducen 162 g

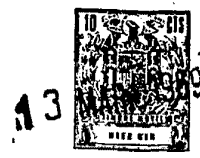
230 (3,00 mol) de metilato, sódico pulverizado y 1500 ml de dime



tilformamida. En un plazo de 2 horas, se añaden a gotas, agitando, 1 + 5^o C. 496 g (2,50 mol) de pentafluoro-etil-alfá-cloroetil-éter. A continuación, se sigue agitando la mezcla de reacción durante 24 horas a 10-20^o C. Se destilan en vacío en una trampa de frío los productos volátiles de la reacción y se descompone el destilado por destilación fraccionada. Se obtienen 185 g de pentafluoroetil-vinil-éter, de punto de fusión 5,5-6,5 C., así como 183 g de material inicial, de punto de fusión 56 - 57^o C. Mediante lavado con ácido clorhídrico diluido y secado con cloruro de calcio, se libera el producto de los indicios de dimetilamina arrastrados. El rendimiento es del 73% del teórico, referido al pentafluoroetil-alfa-cloro-etil-éter transformado.

Ejemplo 4

a) En un recipiente de reacción provisto de agitador, refrigerador a baja temperatura, termómetro y tubo de introducción de gas, se introducen 1103 g (5,16 mol) de heptafluoroisopropil-etiléter. Irradiando con una lámpara de 500 wátios, se introducen a 10-15^o C. 367 g (5,16 mol) de cloro en medida tal que el líquido sigue casi incoloro. A continuación, se trata el producto de la reacción con solución acuosa de sulfito sódico hidrogenado, se lava con agua y se seca sobre cloruro de calcio. Por destilación fraccionada, se obtienen 641 g (50% del teórico) de heptafluoroisopropil-cloroetil-éter, de p.f. 73-74^o C. Según investigaciones cromatográficas



tográficas del gas, las cabezas de destilación (98 g) contienen aproximadamente un 50% de heptafluoroisopropil-etil-éter y aproximadamente un 50% de heptafluoroisopropil-alfa-cloro-etil-éter, mientras que los productos de cola de la
260 destilación (282 g) contienen el 1,6% de heptafluoroisopropil-alfa-cloroetil-éter, el 51% de heptafluoroisopropil-beta-cloroetil-éter, de punto de ebullición 93º C, y un 42% de heptafluoroisopropil-alfa, beta-dicloroetil-éter, de punto de ebullición 109 - 110º C.

265 b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se suspenden 54 g (1,0 mol) de metilato sódico en 350 ml de dimetilformamida absoluta y se adicionan a gotas a 10º C. con 224 g (0,9 mol) de heptafluoroisopropil-alfa-cloroetil-éter.
270 Se agita ulteriormente la mezcla de reacción durante 20 horas a temperatura ambiente, se calienta 1 hora a 45º C. y se somete a continuación a una destilación con vapor de agua. Previo secado sobre cloruro de calcio en polvo, la destilación fraccionada suministra 132 g de heptafluoroisopropil-
275 vinyl-éter, de punto de ebullición 29º - 30º C. El rendimiento es del 74%, referido al heptafluoroisopropil-alfa-cloroetiléter, y la transformación es del 94%.

Ejemplo 5

280 a) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador a baja temperatura y tubo de introduc-



ción de gas, se introducen 662 g (2,1 mol) de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-etil-éter. Se calienta a 40º C, y se introducen 74,5 g (1,05 mol) de cloro. Una vez que ha empezado la reacción, ejecutada bajo irradiación con una lámpara de 500 wattios, se enfría a 20º C, y se continúa la transformación a esta temperatura. A continuación, se trata la mezcla de reacción con solución de sulfito sódico hidrogenado, se lava con agua y se seca sobre cloruro de calcio. Se destila el éter empleado en exceso y se hace reaccionar nuevamente con la mitad de la cantidad equivalente de cloro. Después del tratamiento corriente, la destilación fraccionada proporciona 125 g de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-alfa-cloroetil-éter, de punto de ebullición 115º C. El rendimiento es del 23,5%, referido al 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-etil-éter.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se suspenden 14 g (0,26 mol) de metilato sódico en 90 ml de dimetilformamida absoluta y se adiciona a gotas, a 10º C, con 80,3 g (0,23 mol) de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-alfa-cloroetil-éter. Después de la introducción, se sigue agitando a temperatura ambiente durante 24 horas, se calienta 1 hora a 45º C, y se somete la mezcla de reacción a una destilación con vapor de agua. Se separa la fase inferior del destilado (71 g), secada sobre cloruro de calcio y frac-



cionada. Se obtienen 26 g de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butyl)-vinil-éter, de punto de ebullición 77,5º C. El rendimiento es del 82,5% con una transformación del 44%.

Ejemplo 6

- 310 a) En un recipiente de reacción provisto de termómetro, embudo de goteo con compensación de presión, lámpara de cuarzo de luz UV y refrigerador de reflujo, a través del cual se bombea metanol enfriado a -20 hasta -30º C, se introducen 628 g (2,0 mol) de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-
- 315 butil)-etil-éter. Se calienta hasta la ebullición (temperatura interior: 90º C, y se añaden a gotas 319,7 g (2,0 mol) de bromo, de modo que la temperatura interior no baje. Hacia el final de la reacción, la temperatura interior, se encuentra sobre 118º C. Se trata el producto de la reacción
- 320 con solución acuosa de sulfito sódico hidrogenado, se somete a destilación por vapor de agua, se seca sobre cloruro de calcio y se fracciona. Se obtienen 426 g de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butyl)-alfa-bromoetil-éter, de punto de ebullición 127º C. El rendimiento, referido al 2-(3-trifluorometilperfluoro-n-butyl)etil-éter transformado, es del 80 %.
- 325 Del destilado que pasa a más de 127º C, pueden obtenerse 110 g de 2-(3-trifluorometilperfluoro-n-butyl)-alfa-beta-dibromoetil-éter, de punto de ebullición 173º - 174º C.
- 330 b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se añae-



den a gotas a una suspensión de 40,5 g (0,75 mol) de metilato de sodio en 250 ml de dimetilformamida absoluta, 196,5 g (0,5 mol) de 2-(3-trifluorometilperfluoro-n-butil)-alfa-bromoetil-éter a 10º C. Después de agitar durante 20 horas a temperatura ambiente, se calienta la mezcla de reacción durante ½ hora a 45º C, y se somete a destilación con vapor de agua. Después de secar sobre cloruro de calcio y de fraccionar, se obtienen 138 g de 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-vinil-éter, de punto de ebullición 77,5º C. El rendimiento, referido al 2-(3-trifluorometil-perfluoro-n-butil)-alfa-bromoetil-éter transformado, es del 90,5% y, la transformación es del 95%

Ejemplo 7

a) En un recipiente de reacción provisto de agitador, refrigerador de reflujo, embudo de goteo y termómetro, se introducen 400 g (0,81 mol, correspondientes a un grado de pureza del 94%) de n-heptadecafluorooctil-etil-éter. A ellos se añaden 138 g (0,86 mol) de bromo en un plazo de 20 horas, a una temperatura de 120 - 140º C. Para acelerar la reacción, se irradia el matraz de reacción con una lámpara de luz UV. Una vez concluida la absorción de bromo, se agita la mezcla de reacción con solución diluida de sulfito sódico y de carbonato sódico hidrogenado, se separa, se seca con un poco de cloruro de calcio pulverizado y se destila en vacío en una corta columna de Vigreux. Se obtienen 116 g de cabezas



de destilación, constituidas por aproximadamente 79% de material inicial, un 7% aproximadamente de productos secundarios y aproximadamente un 14% de n-heptadecafluorooctil-alfa-bromoetil-éter. La fracción principal sucesiva está
360 constituida por 255 g de n-heptadecafluorooctil-alfa-bromoetil-éter (grado de pureza aproximadamente 95%), correspondientes a un rendimiento del 77% del rendimiento teórico, referido al material inicial transformado.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, de refrigerador de reflujo, de embudo de goteo y de termómetro, se introducen 54 g (1,00 mol) de metilato sódico en polvo y 400 ml de dimetilformamida. A ellos se añaden a gotas, a $\pm 10^{\circ}$ hasta $\pm 10^{\circ}$ C. con débil enfriamiento y poco a poco, 240 g (0,42 mol, correspondientes a un grado de pureza del
370 95%) de n-heptadecafluorooctil-alfa-bromoetil-éter. A continuación, se sigue agitando durante 15 horas a ± 20 hasta $\pm 25^{\circ}$ C. Se neutraliza la mezcla de reacción y se descompone por destilación con vapor de agua. Del destilado, se separan 165 g de éter vinílico en bruto, de un grado de pureza
375 del 97%, que después de secado con poco cloruro de calcio pulverizado, se purifica por destilación en vacío. El rendimiento de n-heptadecafluorooctil-vinil-éter p. e. ₁₁ ³⁹ - ₄₁ C. es de 146 g, correspondientes al 75% del teórico.

Ejemplo 8

380 a) En un recipiente de reacción provisto de termómetro de



refrigerador de reflujo y de tubo de introducción de gas, se introducen 228 (2,00 mol) de trifluorometil-metil-éter. Irradiando con una lámpara de luz UV, se introducen 142 g (2,00 mol) de cloro. La temperatura de la mezcla de reacción en ebullición sube de 2 a 32º C. A continuación, se lava con agua, con solución de sulfito sódico hidrogenado y con solución de carbonato sódico hidrogenado y se seca con un poco de cloruro de calcio pulverizado. Por destilación fraccionada, se obtienen 164 g de trifluorometil-alfa-cloroetil-éter, de punto de ebullición 39 - 40º C. El rendimiento es del 55% del teórico, referido al trifluorometil-etil-eter empleado.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se introducen 81 g (1,50 mol) de metilato sódico pulverizado y 400 ml de dimetilformamida. A 15 - 20º C. se añaden a gotas, agitando, 148,5 g (1,00 mol) de trifluorometil-alfa-cloroetil éter y se agita la mezcla de reacción otras 5 horas a 25-30º. Una parte del éter vinílico se condensa a través del refrigerador de reflujo enfriado por agua en una trampa de frío que comunica con aquél y el resto es destilado por calentamiento de la mezcla de reacción a 60º aproximadamente. Para separar los indicios de la dimetilamina arrastrada, se lava el producto en bruto con ácido clorhídrico diluido y se seca sobre cloruro de calcio. Por destilación fraccionada, se obtie-



nen 85 g de trifluorometil-vinil-éter, de punto de ebullición -25º hasta -24º C. El rendimiento es del 76% del teórico, referido al trifluorometil-alfa-cloro-etil-éter-emplado.

410 Ejemplo 9

a) En un recipiente de reacción provisto, de agitador, refrigerador a baja temperatura, termómetro y tubo de introducción de gas, se introducen 975 g (4,55 mol) de n-heptafluoropropil-étíl-éter. Irradiando con una lámpara de luz UV de 500 wattios, se introducen en 3½ horas a 25º hasta 66º C. 330 g (4,60 mol) de cloro. La mezcla de cloración es lavada sucesivamente con solución diluida de sulfito de sodio hidrogenado, solución diluida de carbonato sódico hidrogenado y con agua, y se seca sobre cloruro de calcio.

420 Por destilación fraccionada, se obtienen 621 g de n-heptafluoropropil-alfa-cloroetil-éter, de punto de ebullición 77º - 78º C. Las cabezas de destilación proporcionan, después de una nueva cloración, 79 g de producto, de modo que el rendimiento de n-heptafluoropropil-alfa-cloro-etil es en total 425 de 700 g, correspondientes al 62% del teórico.

b) En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se introducen 700 g - (2,82 mol) de n-heptafluoropropil-alfa-cloroetil-éter y 1500 ml de dimetilformamida. Se enfría la mezcla a 0º - 5º, se añaden en el transcurso de 1 hora 190 g (3,52 mol) de metilato 430



sódico en porciones y se sigue agitando otras 5 horas. A continuación, se destila el producto de la reacción, a 30 Torr. aproximadamente, en un colector enfriado, elevándose poco a poco a 50º C. la temperatura interior del matraz.

435 El destilado es lavado sucesivamente con ácido clorhídrico diluído, solución diluída de carbonato sódico hidrogenado y agua, y secado sobre cloruro de calcio. Por destilación fraccionada, se obtienen 438 g de n-heptafluoropropil-vinil-éter, de punto de ebullición 35º. El rendimiento es del 73% del teórico, referido al n-heptafluoropropil-alfa-cloroetil-éter empleado.

440

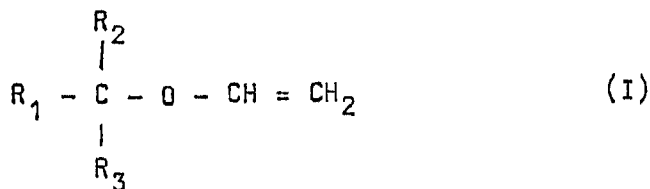
Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania los días 7 de Enero de 1967 y 19 de Mayo de 1967, con los números F 51 188 IVb/12o, y F 52 459 IVb/12o, respectivamente, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

445

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

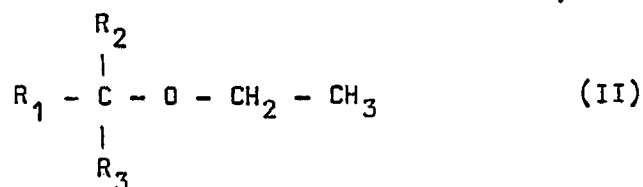
1). Procedimiento para la obtención de éteres vinílicos de alcoholes perhalogenados de la fórmula general I

450

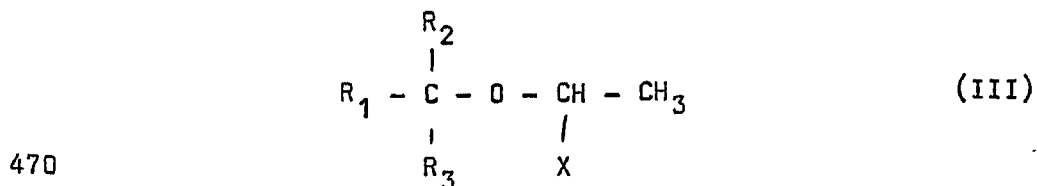




455 - donde R_1 , R_2 y R_3 representan restos perfluorados, de ca-
dena recta o ramificada, de carbono o restos perfluorocloro-
dos de carbono en los cuales el número de los átomos de clo-
ro no es superior a un cuarto aproximadamente del número de
los átomos de fluór, o representan átomos de fluór, - caracte-
460 rizado por clorarse o bromarse éteres etílicos de alcoho-
les perhalogenados de la fórmula general II



465 - donde R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados anteriormente
indicados - y transformarse en éteres vinílicos de la fór-
mula general I los compuestos así obtenidos de la fórmula
general III



- donde R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados anteriormente
mencionados, y X representa un átomo de cloro o de bromo -
por tratamiento con compuestos de acción básica en presen-
cia de un disolvente o diluyente.

475 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado
por emplearse como compuestos de acción básica para el grado



III → I hidróxidos, carbonatos, alcoholatos o amidas alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente metilato sódico, o compuestos amónicos cuaternarios.

480 3). Procedimientos según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como disolvente para el grado III → I sulfóxido de dimetilo, tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, dimetilacetamida y preferiblemente dimetilformamida.

485 4). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHERES VINILICOS DE ALCOHOLES PERHALOGENADOS".

Esta Memoria consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Enero de 1968