



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	446.444	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		27 MAR. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
51 NUMERO		
75 09 937	28 Marzo 1975	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C07D	-----

64 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento de preparaci3n de compuestos que contienen fl3or"

71 SOLICITANTE (S)
AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
13, Rue Madeleine Michelis, 92522 Neuilly-Sur-Seine, Francia

72 INVENTOR (S)
Dani3le Cantacuzene y Claude Charles Wakselman

73 TITULAR (S)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

(N/Dossier No. 290/76)
EX-FR-II
UNE A. 4 MOD. J108

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR), de nacionalidad francesa, domiciliada en 13, Rue Madeleine Michelis, 92522 Neuilly-Sur-Seine, Francia, por "Procedimiento de preparación de compuestos que contienen flúor", con prioridad de la solicitud francesa 75 09 937 de fecha 28 Marzo 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de derivados carbonilados α -perfluorados que son utilizables como intermedios de síntesis de compuestos tensioactivos, fitosanitarios o farmacéuticos. - - - - -

5.

Pocos ejemplos de preparación de compuestos carbonilados α -perfluorados se dan en la literatura. Se ha descrito la hidratación catalítica del trifluoro-3,3,3-propino y del trifluoro-4,4,4-butino-2 respectivamente en una mezcla de trifluoro-3,3,3-propanol y de trifluoro-3,3,3-propanona y en trifluoro-4,4,4-butanona-2 (R.N. Haszeldine y K. Leedham J. Chem. Soc. (1954) 1261). Se ha descrito también la oxidación del trifluoro-3,3,3-propanol-1 en trifluoro-3,3,3-propanal

10.

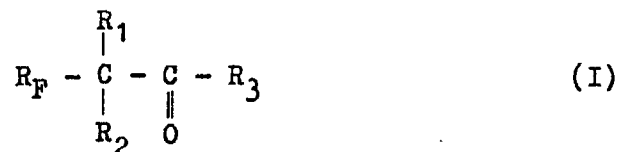
(A.H. Henne, R.L. Pelley, R.M. Alm JACS 72 (1950) 3370). Finalmente se ha descrito la acción del tetrafluoroetileno con diferentes derivados vinílicos tales como la metilvinilcetona que conducen a unos tetrafluorociclobutanos que llevan al ciclo un substituyente α -carbonilado (D.D. Coffman, P.L. Barrick, R.D. Cramer, M.S. Raasch JACS 71 (1949) 490). - - -

5.

La presente invención prevé proporcionar un método simple y mucho más general de síntesis de derivados carbonilados α -perfluorados. - - - - -

10.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos carbonilados α -perfluorados de fórmula - - - - -



en la cual R_F es un radical perfluorado de fórmula $C_n F_{2n+1}$, siendo n un número entero de 1 a 20, - - - - -

15.

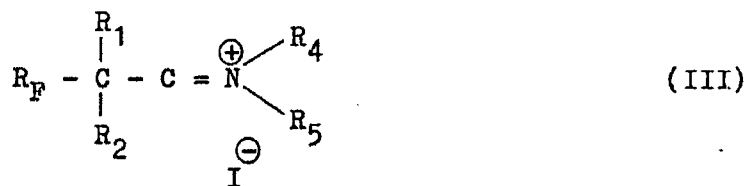
R_1 y R_2 representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un radical alcoilo, un radical cicloalcoilo, un radical alcoilcarbonilo, un radical alcoxycarbonilo, un radical alcoilulfonilo, un radical alcenilo, un radical arilo o un grupo nitro, - - - - -

20.

R_3 representa hidrógeno, un radical alcoilo, un radical cicloalcoilo, un radical arilo, un radical alcoxi, un

teniendo R_F , R_1 , R_2 y R_3 la significación anteriormente dada y teniendo R'_4 y R'_5 una significación análoga a la dada para R_4 y R_5 , y en hidrolizar el compuesto intermedio formado en medio ácido. El compuesto intermedio formado (immonium)

5. puede ser representado por la fórmula - - - - -



Conviene subrayar que la reacción de los perfluoroyodoalcanos de fórmula $R_F I$ con unas enaminas es totalmente inesperada. Es ciertamente conocido que las enaminas reaccionan con ciertos halogenuros de alquilo según una reacción de sustitución nucleófila, es decir según un mecanismo iónico. Sin embargo, es conocido, por una parte, que los perfluoroyodoalcanos no reaccionan según un mecanismo iónico y, por otra parte, que la polaridad de estos compuestos es $R_F^{\delta-} I^{\delta+}$, es decir inversa de los halogenuros de alquilo clásicos

10. (ver a este objeto en particular Haszeldine y Steele, J. Chem. Soc. 1954, p. 923). Una facilidad tan grande de adición de los perfluoroyodoalcanos a las enaminas es muy sorprendente. - - - - -

20. Según un primer modo de realización del procedimiento según la invención, la reacción de la enamina de fórmula II con el compuesto de fórmula $R_F I$ se efectúa por irradiación con una luz actínica en presencia de benzofenona o

de acetofenona como iniciador, manteniéndose la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre -80°C y $+30^{\circ}\text{C}$.

5. Según otro modo de realización, la reacción de la enamina de fórmula II y del compuesto $R_{\text{P}}\text{I}$ se efectúa a la temperatura de reflujo del solvente en presencia de azo-bis-isobutironitrilo como iniciador. Este modo de realización no puede ser sin embargo utilizado más que con compuestos $R_{\text{P}}\text{I}$ menos volátiles que el solvente. - - - - -

10. En estos modos de realización se utiliza ventajosamente la enamina en exceso y preferentemente a razón de 1 a 4 moles de enamina por mol de $R_{\text{P}}\text{I}$. - - - - -

15. Según otro modo de realización, la reacción de la enamina de fórmula II con el compuesto de fórmula $R_{\text{P}}\text{I}$ se efectúa en presencia de una amina tal como la pirrolidina, la 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano o la etildiisopropilamina. La reacción se realiza a una temperatura del orden de la temperatura ordinaria sin irradiación ni iniciador. Se utilizan entonces ventajosamente 2 moles de enamina y 2 moles de amina por mol de $R_{\text{P}}\text{I}$. Este método no conviene con CF_3I . - - - -

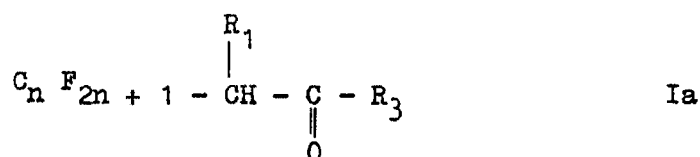
20. Finalmente, es de destacar que en ciertos casos la presencia de la amina no es necesaria. - - - - -

Cualquiera que sea el modo de realización, se opera preferentemente en un solvente inerte, particularmente el pentano, el benceno, el isopentano y el ciclohexano. - - - -

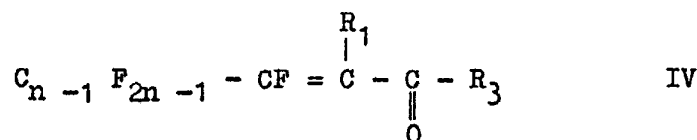
Como se ha indicado anteriormente, la hidrólisis del compuesto intermedio se efectúa en medio ácido y preferentemente con la cantidad mínima de agua. - - - - -

5. Los compuestos de fórmula I en los cuales R₂ es hidrógeno pueden ser utilizados para la preparación de los compuestos etilénicos fluorados. - - - - -

Así, por tratamiento de un compuesto de fórmula -



en la cual R₁, R₃ y n tienen las significaciones dadas anteriormente, con una base se obtiene un compuesto de fórmula -



10. Es de destacar, además, que cuando tiene lugar la preparación de los compuestos de fórmula Ia, cuando el medio utilizado para hidrolizar el compuesto intermedio III no es suficientemente ácido, se observa en ciertos casos la formación directa más o menos parcial de un compuesto etilénico de fórmula IV, es decir la pérdida de HF. - - - - -

15.

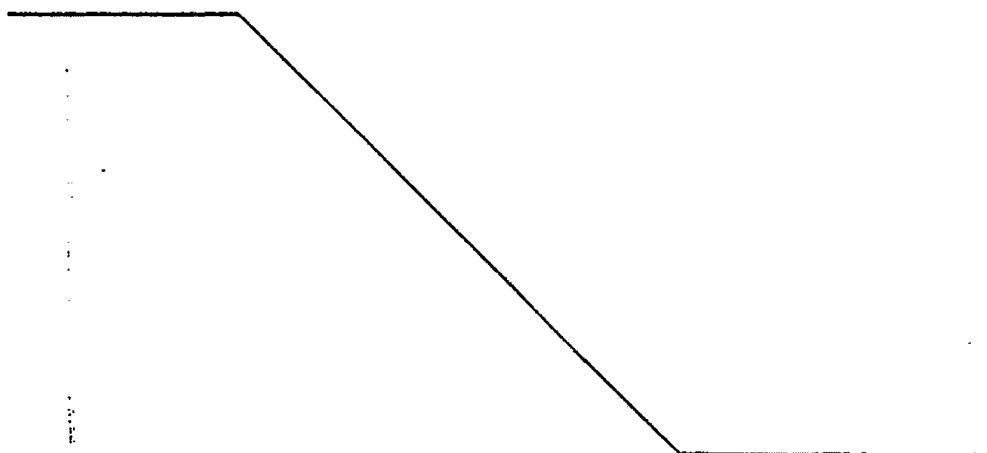
EJEMPLOS 1 a 9

0,03 moles de pirrolidino-1-ciclohexeno (4,5 g) se

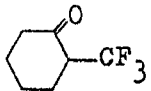
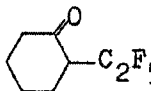
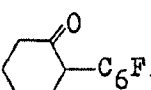
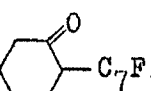
disuelven en 380 ml de pentano que contiene 0,02 moles de $C_6F_{13}I$ (9 g) y aproximadamente 100 mg de benzofenona disuelta en el mínimo de benceno. Se irradia, con la ayuda de una lámpara de vapor de mercurio (alta presión TQ 150), la mezcla manteniéndola a muy ligera presión de argón y haciendo circular en el refrigerante pentano enfriado a $-40^{\circ}C$. - - -

5. La irradiación se mantiene durante 3 horas. Se filtran entonces los cristales obtenidos (4 g) y se elimina el pentano de la solución restante. Se obtienen así 8 g de immonium. Este immonium es puesto en contacto con 1,5 ml de agua al 40% en peso de H_2SO_4 durante 2 horas. Se obtienen, después de extracción con éter, lavado de la solución etérea con una solución de bisulfito de sodio y neutralización, 5 g de cetona bruta. Después de destilación, (Eb 0,5 = 68°), se obtiene la 2-perfluorohexilciclohexanona pura (3,5 g). - - -

10. Se han reunido en la tabla siguiente unas características de compuestos carbonilados α -perfluorados preparados según el mismo modo operatorio. - - - - -



T A B L A

Ej.	Compuesto	Rdt	Eb	IR(CCl ₄) cm ⁻¹	RMN H	RMN ¹⁹ F
1		30%	60-70°/ 15 mm	1735		∅ CF ₃ = 69,5 ³ J _{H_F} = 8,2
2		40%	70-80°/ 15 mm	1725 1738		∅ CF ₃ = 83,3 ∅ CF ₂ = 118,7 J _{FF} = 276,7 J _{H_F} = 15,2
3		45%	68°/ 0,5 mm	1725 1680		∅ CF ₃ = 82,4 ∅ CF ₂ = 115,3-124,5- 127,8
4		45%	80°/ 0,5 mm	1723 1680		∅ CF ₃ = 81,6 ∅ CF ₂ = 114,2-122,4- 127,0
5	$\begin{matrix} \text{d} & \text{e} & \text{b} & \text{a} \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{COCH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{CF}_3 & & \end{matrix}$	30%	60°/ 110 mm	1725 1735	δ _{Ha} =1,05 δ _{Hb} =2,58 δ _{Hc} =3,38 δ _{Hd} =1,31	∅ CF ₃ = 69,5 ³ J _{H_F} = 8,5
6	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{COCH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{C}_2\text{F}_5 & & \end{matrix}$	35%	53°/ 55 mm	1725 1735	δ _{Ha} =1,05 δ _{Hb} =2,56 δ _{Hc} =3,38 δ _{Hd} =1,31	∅ CF ₃ = 83,7 ∅ CF ₂ = 119,5 J _{FF} = 279 J _{FH} = 19,4-10,2
7	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{COCH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{C}_6\text{F}_{13} & & \end{matrix}$	40%	80°/ 15 mm	1720 1735	δ _{Ha} =1,05 δ _{Hb} =2,58 δ _{Hc} =3,38 δ _{Hd} =1,32	∅ CF ₃ = 81,6 ∅ CF ₂ = 115,2-121,2- 123,3-126,6
8	$\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 & \text{C}- & \text{CHO} \\ & & \\ & \text{C}_6\text{F}_{13} & \end{matrix}$	25%	60°/ 15 mm	2700 1715	δ _{CH₃} =1,33 δ _{CHO} =9,5	∅ CF ₃ = 80,1 ∅ CF ₂ = 117,0-119,1- 122,8-126,6
9	$\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 & \text{C}- & \text{CHO} \\ & & \\ & \text{C}_7\text{F}_{15} & \end{matrix}$	25%	65°/ 15 mm	2700 1715	δ _{CH₃} =1,33 δ _{CHO} =9,6	∅ CF ₃ = 80,3 ∅ CF ₂ = 114,9-117,4- 120,7-124,9

EJEMPLO 10

- 0,1 moles de pirrolidino-1-ciclohexeno, 0,075 moles de $C_6F_{13}I$, aproximadamente 200 mg de azo-bis-isobutironitrilo ABN se disuelven en 150 ml de pentano y se ponen a reflujo
5. del solvente durante 7 horas. La secuencia de las operaciones es la misma que la descrita anteriormente en el ejemplo 1. -

EJEMPLO 11

- 0,06 moles de pirrolidino-1-ciclohexeno (9 g) se disuelven en 200 ml de pentano con 4 g (0,06 moles) de pirrolidina. Se adicionan 13 g (0,03 moles) de $C_6F_{13}I$. Se forma un precipitado; se dejan los productos en contacto 3 horas. Se filtra, se elimina el solvente y se hidroliza con el mínimo de agua ácida hasta pH 6. Se deja en contacto 3 horas. Se extrae a continuación la mezcla con éter, se seca la fase etérea sobre sulfato; se evapora el éter y se destila. Eb 0,5
10. 70-90°C. Se obtienen 8,5 g de cetona; Rdt: 65%. - - - - -
- 15.

EJEMPLO 12

- 0,03 moles de pirrolidino-1-ciclohexeno (4,7 g) se disuelven en presencia de 200 ml de pentano. Se adicionan
20. 0,03 moles de etildiisopropilamina (EDIPA) (3,9 g) y 0,015 moles de $C_6F_{13}I$. Se deja la mezcla en contacto 4 horas. Se filtra el precipitado (yoduro de amonio). Se elimina el solvente. Se neutraliza a continuación el líquido restante con el mínimo de agua ácida (H_2SO_4 al 40% en volumen) para obtener
25. un pH de aproximadamente 6. Se extrae la fase acuosa con éter

se seca la fase etérea y se destila. Se obtienen así 4 g de α -perfluorohexilciclohexanona; Rdt: 65%. - - - - -

EJEMPLO 13

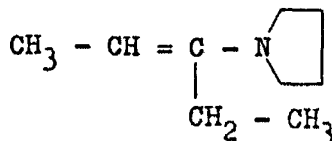
5. Se opera como en el ejemplo 12 pero remplazando $C_6F_{13}I$ por una cantidad equivalente de C_2F_5I . Se utiliza una trampa de hielo carbónico para condensar el C_2F_5I que pudiera evaporarse. Se obtiene la α -perfluoroetilciclohexanona con un rendimiento de 50%. - - - - -

EJEMPLO 14

10. Se opera como en el ejemplo 12 pero remplazando el pirrolidino-1-ciclohexeno por una cantidad equivalente de di metilamino-1-ciclohexeno. El rendimiento α -perfluorohexilciclohexanona es de 65%. - - - - -

EJEMPLO 15

15. Se opera como en el ejemplo 13 pero remplazando el pirrolidino-1-ciclohexeno por una cantidad equivalente de enamina de fórmula - - - - -

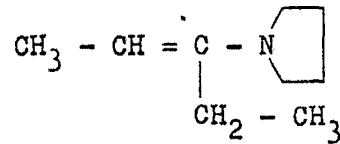


Se obtiene con un rendimiento de 50% un producto análogo al del ejemplo 6. - - - - -

20. EJEMPLO 16

Se opera como en el ejemplo 11 pero remplazando el

pirrolidino-1-ciclohexeno por una cantidad equivalente de enamina de fórmula - - - - -

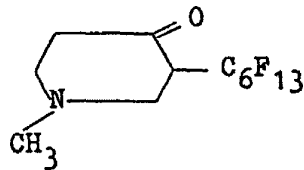


Se obtiene con un rendimiento de 65% un producto idéntico al del ejemplo 7. - - - - -

5. EJEMPLO 17

0,03 moles de pirrolidino-1 metil-2 propeno se disuelven en 200 ml de pentano con 0,015 moles (6,7 g) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$. Se elimina el solvente. La mezcla líquido + precipitado es hidrolizada según el método habitual. Se recuperan así, después de destilación (Eb_{15} 60-65°), 3,4 g de α -perfluorohexilisobutiraldehído (Rdt 58%). - - - - -

EJEMPLO 18 - Preparación del compuesto de fórmula - - - - -

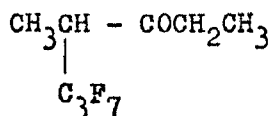


15. Se mezclan 0,03 moles de la enamina obtenida por acción de la pirrolidina sobre la N-metilpirrolidona y 0,015 moles de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$. Se dejan en contacto 3 horas. Se filtra el precipitado. Se elimina el solvente de la solución restante y se hidroliza el producto obtenido con el mínimo de agua ácida (H_2SO_4 al 40% = 4 ml) durante 3 horas. Se extrae con éter la

fase acuosa ácida, se neutraliza, se seca la fase etérea y se destila. Se obtienen 0,009 moles de acetona (Eb 0,5 90°C - Rdt 30%). - - - - -

EJEMPLO 19

5. Preparación del compuesto de fórmula - - - - -



Heptafluoropropil-2 pentanona-3

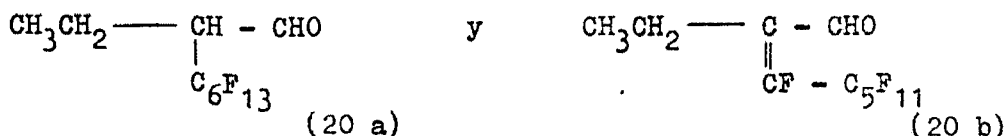
10. A 8 g (0,06 moles) de pirrolidino-3 penteno-2 en 100 ml de pentano se adicionan 9 g (0,03 moles) de C₃F₇I y 7,8 g (0,06 moles) de EDIPA. Se deja la mezcla en contacto 3 horas. Se filtra el precipitado, se elimina el solvente de la solución restante y se hidroliza con agua ácida (H₂SO₄ al 40%, 2 ml). La destilación de la mezcla de reacción después de la evaporación de los solventes permite obtener la cetona impurificada con 5% de cetona etilénica (Eb₆₀ = 65°) (3,8 g : Rdt = 50%). - - - - -

La cetona saturada ha sido identificada pura después de cromatografía en fase vapor sobre SE30 - - - - -

20. IR (CCl₄) : 1725-1735 cm⁻¹
 RMN_H (CCl₄) : δ = 1,07 ppm (t) ; 1,37 ppm (d) ; 2,4 ppm (q) ;
 3,4 ppm (m)
 RMN_F (CCl₄) : δ = 81,5 ppm (t) ; 114 ppm (m) ; 124 ppm (m)

EJEMPLO 20

Preparación de los compuestos de fórmula - - - - -



a) Se mezclan 5 g (0,04 moles) de pirrolidino-1-buteno-1, 5,2 g (0,04 moles) de EDIPA y 9 g (0,02 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ en 300 ml de pentano. Se irradia la solución durante 3 horas. Se filtra a continuación el precipitado obtenido, se hidroliza la fracción líquida restante de donde se elimina el pentano (H_2SO_4 al 40% : 2ml). Al cabo de 3 horas se extrae con éter, se neutraliza y se seca sobre SO_4Mg . Se evapora el solvente y se destila: se obtienen así 3,7 g de un producto correspondiente a los aldehídos 20b isómeros (cis y trans) impurificado con 2% de aldehído 20a ($\text{Eb}_{0,5} = 30-35^\circ$) (Rdt 50%). Los aldehídos 20a y 20b han sido identificados después de separación por cromatografía en fase vapor. - - - - -

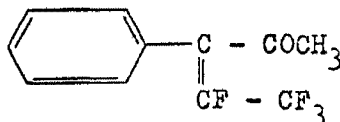
15. 20b (cis/trans = 35/65) IR (CCl_4) : 1658-1690 cm^{-1}
RMN_H (CCl_4) : 61,07 ppm (t); 2,45 ppm (m); 9,9 y 10,1 ppm
RMN_F (CCl_4) : $\delta \text{CF}_3 = 81$ ppm

b) la irradiación de la enamina del butiraldehído (0,04 moles) en presencia de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ (0,02 moles) y en ausencia de DPEA conduce, después de los tratamientos habituales, a la obtención de 2,6 g (0,0066 moles) (Rdt global 33%) de

una mezcla de 60/40 de los aldehídos 20b y 20a. - - - - -

EJEMPLO 21

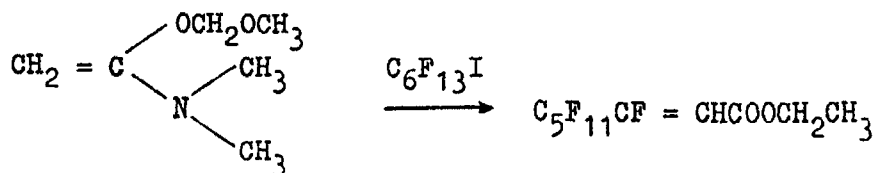
Preparación de un compuesto de fórmula - - - - -



5. 7,5 g de pirrolidino-2 fenil-3 propeno (0,04 moles) se disuelven en 300 ml de pentano que contienen 5 g (0,02 moles) de $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ y 5,2 g (0,04 moles) de EDIPA. Se irradia durante 3 horas. Se forma un precipitado que se filtra. Se trata a continuación la solución de la manera habitual (hidrólisis con 2 ml aproximadamente de H_2SO_4 al 40%).
10. Después de extracción y destilación con la banda giratoria se obtienen 0,9 g de cetona etilénica ($\text{Eb}_{20} = 90-91^\circ\text{C} : \text{Rdt } 20\%$). Cuando tiene lugar la destilación de la cetona pasa antes la bencilmetilcetona ($\text{Eb}_{20} = 98^\circ\text{C}$). - - - - -

15. $\text{RMN}_\text{H} (\text{CCl}_4) : \delta \text{CH}_3 = 2,3 \text{ ppm (d : J = 2Hz)}$
 $\text{RMN}_\text{F} (") : \delta \text{CF}_3 = 53,5 \text{ ppm (d)} ; \text{J} = 9,15\text{Hz} ; \text{CF} = 100 \text{ ppm (m)}$

EJEMPLO 22



2,3 g (0,02 moles) de ceteno acetal son puestos en solución en

300 ml de pentano que contiene 4,5 g (0,01 moles) de $C_6F_{13}I$ y 2,6 g de EDIPA (0,02 moles). Se irradia la mezcla durante 3 horas. Se filtra a continuación el precipitado, se evapora la solución y se hidroliza el líquido restante con el mínimo de agua ácida (H_2SO_4 al 40% : 3 ml). Después de los tratamientos habituales y destilación se obtienen 1,3 g (Rdt : 35%) del éster $\alpha\beta$ etilénico ($Eb_{18} = 73-75^\circ$). - - - - -

5.

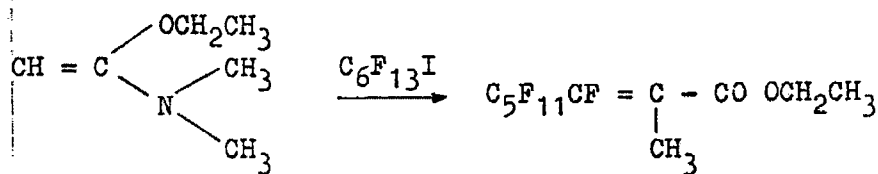
IR (CCl_4) : 1750 - 1740 - 1702 cm^{-1}

RMN_H (CCl_4) : $\delta_H = 5,9$ ppm ($J_{HF} = 30Hz$); $\delta_{CH_2} = 4,25$ ppm (q)
 $\delta_{CH_3} = 1,3$ ppm (t)

10.

RMN_F (") : $\delta_{CF_3} = 81$ ppm

EJEMPLO 23



7,8 g (0,06 moles) de ceteno acetal se ponen en solución en 100 ml de pentano que contiene 13,5 g (0,03 moles) de $C_6F_{13}I$ y 7,8 g de EDIPA (0,06 moles) a temperatura ambiente. Al cabo de 3 horas se filtra el precipitado y se trata la mezcla de la manera habitual. En el espectro RMN del producto bruto obtenido después de hidrólisis se observan las señales correspondientes al éster y a una amida correspondiente en las proporciones respectivas 3/1. Estos dos compuestos se separan fácilmente por destilación: - - - - -

15.

20.

Ester: $Eb_2 = 53 - 55^\circ$ (3,6 g)

IR (CCl₄): 1725 (banda ancha) cm⁻¹

RMN_H (CCl₄): 4,27 ppm (q); 2,0 ppm (m); 1,3 ppm (t)

RMN_F ("): δ CF₃ = 82,5 ppm

Amida: Eb₂ = 70 - 72° (1,2 g)

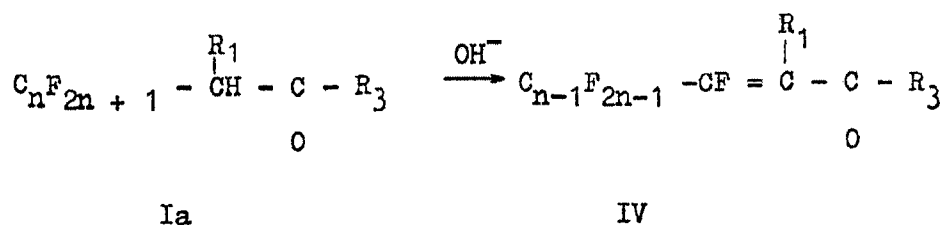
5.

IR (CCl₄): 1662 cm⁻¹

RMN_H (CCl₄): 2,08 ppm (m) 3,0 ppm (m)

RMN_F ("): δ CF₃ = 82 ppm

EJEMPLOS 24 - 28



10.	EJEMPLO	:	n	:	R ₁	:	R ₃
	24		2		CH ₃		C ₂ H ₅
	25		2		- (CH ₂) ₄ -		
	26		3		CH ₃		C ₂ H ₅
	27		7		CH ₃		C ₂ H ₅
15.	28		3		- (CH ₂) ₄ -		

El modo operatorio es el mismo para las diferentes cetonas: se mezclan 0,015 moles de cetona I_a en 2 ml de sosa acuosa o sea al 15% (tiempo de contacto 2h.30-3h : ejemplos 24, 25, 27) o bien al 40% (tiempo de contacto 1/2h en el ejemplo 26, 1h.30 en el ejemplo 28). Se verifica el fin de la reacción (pérdida de HF) por RMN a fin de no dejar la cetona

20.

- demasiado tiempo en medio básico sino se estropea. Terminada la reacción, se extrae la fase acuosa con éter, se neutraliza, se lava la fase etérea con agua y se seca sobre SO_4Mg . Los rendimientos son aproximadamente de 60%. Las características de las diferentes cetonas $\alpha\beta$ etilénicas así obtenidas están resumidas a continuación: - - - - -
- 5.

Compuestos del ejemplo 24

- $\text{Eb}_{40} = 40^\circ\text{C}$
IR (CCl_4) : 1725 - 1700-1675 cm^{-1}
10. UV (ciclohexano) : $\lambda_{\text{max}} = 216 \text{ nm}$ $\epsilon = 6030$
RMN_H (CCl_4): $\delta = 1,1 \text{ ppm (t)}$; $1,93 \text{ ppm (q: J=2,3Hz)}$; $2,66 \text{ ppm (m)}$
RMN_F (") : $\delta = 68,4 \text{ ppm (d de q: } J_1 = 7\text{Hz, } J_2 = 2,5\text{Hz)}$;
122 ppm (m)
1 solo isómero (no se observan más que trazas del otro isómero)

15. Compuesto del ejemplo 25

- $\text{Eb} = 50^\circ/15 \text{ mm}$
IR : 1725 - 1700 - 1650 cm^{-1}
RMN_F = $\delta \text{ CF}_3 = 67,4 - 68,7$; $\delta \text{ CF} = 125,3 - 129,9$; JFF =
6,3-8,5 Hz JFH = 0,7 Hz

20. Compuesto del ejemplo 26

- $\text{Eb}_{30} = 35^\circ$
IR (CCl_4) : 1722 - 1700 - 1670 cm^{-1}
UV (ciclohexano): $\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$ $\epsilon = 6072$
RMN_H (CCl_4): $\delta = 1,1 \text{ ppm (t)}$; $1,91 \text{ ppm (q: J=2,3Hz)}$; $2,7 \text{ ppm (m)}$

RMN_F (CCl₄): δ = 83-84 ppm (d de t: $J_1=2,3\text{Hz}$, $J_2=8,5\text{Hz}-J'_1=2,3\text{Hz}$, $J'_2=7\text{Hz}$) 116 ppm (m) ; 117 ppm (masivo)

Los dos isómeros obtenidos están en la relación 90/10 - - -

Compuesto del ejemplo 27

5. Eb₃₀ = 77 - 80°C

IR (CCl₄) : 1722 - 1700 - 1670 cm⁻¹

UV (C₆H₁₂): λ_{max} = 218 nm ϵ = 6100

RMN_H (CCl₄): δ = 1,1 ppm (t); 1,9 ppm (q: $J=2,3\text{Hz}$); 2,66 ppm (m)

RMN_F ("): δ CF₃ = 81,5 ppm

Compuesto del ejemplo 28

10.

Eb₁₅ = 75 - 80°C

IR (CCl₄) : 1725-1675 cm⁻¹

RMN_F (CCl₄) : δ CF₃ = 83,3 ppm ($J_1 = 7,7\text{ Hz}$, $J_2 = 2,1\text{ Hz}$) -
- 84,5 ppm ($J_1 = J_2 = 2,8\text{ Hz}$); δ CF₂ = 116 ppm;

15.

δ CF = 121-127 ppm

Los dos isómeros están en la relación 75/25. - - - - -

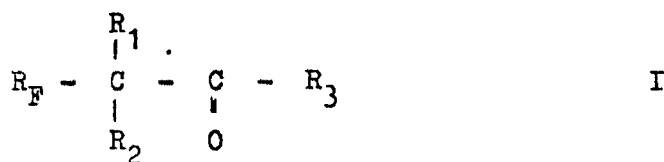
N O T A

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

20.

REIVINDICACIONES

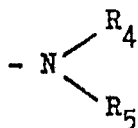
1.- Procedimiento de preparación de compuestos que contienen flúor, particularmente de preparación de compuestos carbonilados α -perfluorados, de fórmula: - - - - -



5. en la cual R_F es un radical perfluorado de fórmula $C_n F_{2n+1}$, siendo n un número entero de 1 a 20, - - - - -

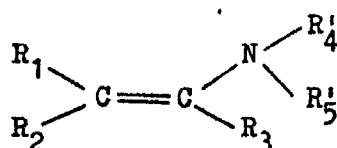
10. R_1 y R_2 representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un radical alcoilo, un radical cicloalcoilo, un radical alcoilcarbonilo, un radical alcoxycarbonilo, un radical alcoisulfonilo, un radical alcenilo, un radical arilo o un grupo nitro, - - - - -

R_3 representa hidrógeno, un radical alcoilo, un radical cicloalcoilo, un radical arilo, un radical alcoxi, un radical alcoiltilio o un radical de fórmula: - - - - -



15. en la cual R_4 y R_5 son unos radicales alcoilo o forman juntos y con el átomo de nitrógeno un heterociclo saturado con 5 ó 6 eslabones que pueden contener, como otro heteroátomo, un átomo de oxígeno, o bien R_1 y R_3 forman juntos un radical cicloalquilo, un sistema policíclico de tipo esteróidico o isoprenoídico o un radical heterocíclico saturado eventualmente

substituido que comprende, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, caracterizado porque se hace reaccionar en un solvente inerte un perfluoroyodoalcano de fórmula $R_F I$ con una enamina de fórmula: - - - - -



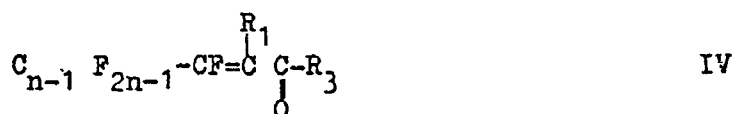
II

5. teniendo R_F , R_1 , R_2 y R_3 la significación dada anteriormente y R'_4 y R'_5 tiene una significación análoga a la dada para R_4 y R_5 , y se hidroliza el producto intermedio formado en medio ácido. - - - - -
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la enamina de fórmula II con el compuesto de fórmula $R_F I$ se efectúa por irradiación con una luz actínica en presencia de benzofenona o de acetofenona como iniciador, manteniéndose la mezcla de reacción a una temperatura de $-80^\circ C$ a $+30^\circ C$. - - - - -
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la enamina de fórmula II y del compuesto $R_F I$ se efectúa a la temperatura de reflujo del solvente en presencia de azo-bis-isobutironitrilo como iniciador.
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la enamina se utiliza a razón de 1 a 4 moles por mol de compuesto de fórmula $R_F I$. - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la enamina de fórmula II con el compuesto de fórmula R_FI se efectúa en presencia de una amina tal como la pirrolidina, la 1,4-diazobicyclo-[2.2.2]-octano o la etildiisopropilamina. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa en medio ácido con la cantidad mínima de agua. - - - - -

10. 7.- Procedimiento de preparación de compuestos fluorados, particularmente de fórmula: - - - - -



en la cual R₁, R₃ y n tienen las significaciones dadas en la reivindicación 1, caracterizado porque se trata un compuesto de fórmula: - - - - -



15. en la cual R₁, R₃ y n tienen las significaciones anteriormente dadas, con una base: - - - - -

8.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN FLUOR". - - - - -

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

MADRID, 27 MAR. 1976
P.A. M. CURELL SUÑOL



mgs.