

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 140**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2002 E 02773563 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 1430011**

54 Título: **Procedimiento para producir fluoro-olefinas**

30 Prioridad:

25.09.2001 US 962974

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.10.2014

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**HARIDASON, NAIR K.;
SHANKLAND, IAN R.;
BRADLEY, DAVID E.;
POSS, ANDREW J.;
DEMMIN, TIMOTHY R.;
NALWAJEK, DAVID y
VAN DER PUY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 504 140 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir fluoro-olefinas

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, útiles como compuestos intermedios para la fabricación de productos químicos industriales, con buen rendimiento, a escala industrial y utilizando materiales de partida comercial y fácilmente disponibles.

10 La producción de fluoro-olefinas tales como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ mediante fluoración catalítica en fase de vapor de diversos compuestos C_3 con contenido en halógeno, saturados e insaturados, se describe en los documentos US 2.889.379; 4,798,818; y 4.465.786.

15 El documento US 5.532.419 describe un procedimiento catalítico en fase de vapor para la preparación de olefinas fluoradas, utilizando un cloro- o bromo-halofluorocarburo y HF.

20 El documento EP 974571 describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno por contacto de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), ya sea con una disolución acuosa o alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o por contacto del HFC-245fa en la fase de vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada.

El documento JP 08169850 describe un procedimiento para la producción de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, y el documento US-A-5 696 310 describe un método de purificación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

25 A.L. Henne et al., J. Am. Chem. Soc. (1946) 68, 496-497, describen la síntesis de diversas fluoro-olefinas a partir de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ utilizando, p. ej., KOH alcohólico, con diversos grados de éxito. Por ejemplo, se establece que en algunos casos la deshidrocloración no tuvo éxito, en otro caso se requirió un tiempo de reacción prolongado (tres días), o se obtuvo un rendimiento relativamente bajo del producto (40%, 65%).

30 P. Tarrant et al., J. Am. Chem. Soc. (1955), 77, 2783-2786, describen la síntesis de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ a partir de: (1) 3-bromo-1,1,1,3,3-pentafluoropropano y haciéndolo reaccionar con una disolución caliente de hidróxido de potasio en agua; y (2) 3-bromo-1,1,3,3-tetrafluoropropeno y haciéndolo reaccionar con HF a 150 °C, y neutralizando los productos de la reacción con una disolución de hidróxido de potasio.

35 Y. Kimura et al., J. Org. Chem. (1983), 48, 195-198, describen una deshidrohalogenación multifase de compuestos bromados utilizando hidróxido de potasio acuoso y un catalizador de transferencia de fases basado en polietilenglicoles y copolímeros injertados con polietilenglicol. Los autores señalan que se obtuvieron resultados deficientes en el caso de la deshidrocloración (página 197) y que poliglicoles C_8 y C_{10} que tienen grupos hidroxilo terminales eran particularmente eficaces en comparación con otros catalizadores de transferencia de fase tal como sales de tetraalquilamonio, cloruro de benciltrietilamonio y éteres corona. Los autores también describen la actividad selectiva para diversos catalizadores de transferencia de fase en reacciones particulares.

40 M. Halpern et al., J. Org. Chem. (1985), 50, 5088 - 5092, describen la eliminación de HCl y HBr, iniciada por el ion hidróxido (hidróxido de sodio acuoso), a partir de compuestos haloaromáticos utilizando un catalizador de transferencia de fase de sal de amonio cuaternario.

45 El documento JP 11292807 describe un método de producción de hidrocarburos fluorados insaturados, y el documento US-A-3 664 966 describe un catalizador de deshidrohalogenación y un procedimiento que emplea el mismo en la fabricación de derivados halogenados insaturados.

50 A la vista de la limitada tecnología disponible para hacerlo, era deseable desarrollar un método eficaz e industrialmente aceptable para producir $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$.

SUMARIO DE LA INVENCION

55 Procedimiento para la preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ en presencia de un catalizador de transferencia de fase; un compuesto de la fórmula $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$; al menos un hidróxido de metal alcalino; y en donde la relación molar de hidróxido de metal alcalino a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ es de 1 a 10.

60 DESCRIPCIÓN DETALLADA

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ se produce mediante el procedimiento de la presente invención por deshidrohalogenación, en presencia de un catalizador de transferencia de fase, de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, que comprende poner en contacto dicho compuesto con al menos un hidróxido de metal alcalino acuoso, y en donde la relación molar de

hidróxido de metal alcalino a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ es de 1 a 10. El compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, también conocido como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano o HFC-245 FA, se pueden producir mediante diversos métodos tales como los que se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.710.352; 5.969.198; y 6.023.004. Se dice que otro método descrito en la patente de EE.UU. 5.728.904 es económico, susceptible de aplicación a gran escala y utiliza materias primas fácilmente disponibles. El procedimiento de esa patente utiliza tres etapas, como sigue: 1) formación de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ mediante reacción de CCl_4 con cloruro de vinilideno; 2) conversión de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ mediante reacción con HF en presencia de un catalizador de fluoración, seleccionado de TiCl_4 , SnCl_4 o mezclas de los mismos; y 3) reducción de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$. Además, cantidades comerciales de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, también conocido como HFC-245fa, están disponibles de Honeywell International Inc., Morristown, NJ, para uso como el material de partida del presente procedimiento para la conversión directa en la olefina $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ por deshidrofluoración de acuerdo con el procedimiento descrito en esta memoria.

Con el fin de llevar a cabo la etapa de deshidrohalogenación del procedimiento de la presente invención se emplea al menos un hidróxido de metal alcalino acuoso. El metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en los metales del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos tal como se muestra en el diccionario Condensed Chemical de Hawley, 13ª Edición, 1997. La referencia a "grupos" en esta Tabla se hace de acuerdo con la "Nueva Anotación". Preferiblemente, el metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio y potasio; más preferiblemente sodio y potasio; más preferiblemente potasio. Concentraciones útiles del hidróxido son de 1 a 50% en peso; preferiblemente de 5 a 30% en peso; lo más preferiblemente de 10 a 30% en peso. Si bien es posible utilizar otros hidróxidos distintos a los hidróxidos de metales alcalinos, los mismos tienden a ser menos solubles, en particular en sistemas acuosos y son, por lo tanto, menos deseables. Por ejemplo, hidróxidos de los metales del Grupo 2 (p. ej., Ca, Mg y Ba) son de este tipo; tales como hidróxido de magnesio. Al llevar a cabo el procedimiento, la relación molar de hidróxido, preferiblemente hidróxido de metal alcalino, con relación a la cantidad de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ es de 1 a 10.

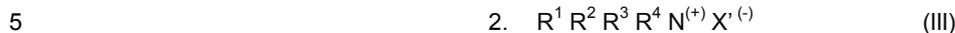
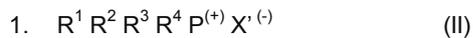
La reacción de deshidrohalogenación se consigue utilizando una disolución acuosa de al menos un hidróxido de metal alcalino, sin la necesidad de disolvente ni diluyente adicional que no sea el agua presente como consecuencia de la utilización de base o hidróxido de metal alcalino acuoso. Sin embargo, si se desea por conveniencia en la realización del procedimiento, p. ej. para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como una fase preferida para subproductos de la reacción, o para aumentar la masa térmica, etc., puede utilizarse un disolvente o diluyente. Disolventes o diluyentes útiles incluyen aquellos que no son reactivos con o que afectan negativamente al equilibrio o la cinética del proceso, e incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; éteres tales como éter dietílico, éter de dibutilo; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano; diluyentes fluorados tales como perfluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano; clorofluorocarburos tales como $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, etc.

La reacción de deshidrohalogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Para los fines de la presente invención, un catalizador de transferencia de fase es una sustancia que facilita la transferencia de compuestos iónicos (p. ej., reaccionantes o componentes) en una fase orgánica de, p. ej., una fase acuosa. En la presente invención, una fase acuosa o inorgánica está presente como consecuencia del hidróxido de metal alcalino, y una fase orgánica está presente como resultado del fluorocarburo. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes e incompatibles. Si bien diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención siempre que el catalizador de transferencia de fase facilite la reacción de deshidrohalogenación basada en los reaccionantes identificados. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro, y se selecciona del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptatos y polialquilenglicoles y derivados de los mismos. Debería utilizarse una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de efectuar la reacción deseada; una cantidad tal se puede determinar por experimentación limitada una vez que se seleccionan los reaccionantes, las condiciones de procedimiento y el catalizador de transferencia de fase. Típicamente, la cantidad de catalizador utilizada con relación a la cantidad de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ presente es de 0,001 a 10% en moles; por ejemplo de 0,01 a 5% en moles; alternativamente, por ejemplo, de 0,05 a 5% en moles.

Los éteres corona son moléculas cíclicas en las que grupos éter están conectados por enlaces dimetileno; los compuestos forman una estructura molecular que se cree que es capaz de "recibir" o retener el ion de metal alcalino del hidróxido y facilitar de ese modo la reacción. Éteres corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6, especialmente en combinación con hidróxido de potasio; 15-corona-5, especialmente en combinación con hidróxido de sodio; 12-corona-4, especialmente en combinación con hidróxido de litio. También son útiles derivados de los éteres corona anteriores, p. ej. dibenzo-18-corona-6, dicitclohexano-18-corona-6 y dibenzo-24-corona-8, así como 12-corona-4. Otros poliéteres particularmente útiles para los compuestos de metales alcalinos, y especialmente para el litio, se describen en el documento US 4.560.759. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para el mismo fin son compuestos que difieren por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donantes, en particular N o S, tales como hexametil-[14]-4,11-dieno N_4 .

Sales de onio incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario que se pueden utilizar como catalizador de transferencia de fase en el procedimiento de la presente invención; tales compuestos se pueden

representar por las siguientes fórmulas II y III:



en el que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, y X' es un átomo de halógeno. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltriocilamonio (disponible comercialmente bajo las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrógeno-sulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Entre ellos, se prefiere el cloruro de benciltrietilamonio para uso bajo condiciones de carácter fuertemente básico. Otros compuestos útiles dentro de esta clase de compuestos incluyen aquellos que exhiben estabilidades de alta temperatura (p. ej., hasta aproximadamente 200 °C.) y que incluye sales de 4-dialquilaminopiridinio tales como cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio y cloruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio; también se señala que estos dos últimos compuestos son estables en presencia de hidróxido de sodio caliente, concentrado y, por lo tanto, pueden ser particularmente útiles.

20 Compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden representarse por la fórmula:



25 en donde R^5 es un grupo alquileo, cada uno de R^6 y R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, y t es un número entero de al menos 2. Compuestos de este tipo incluyen, por ejemplo, glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, y monoalquil-éteres tales como monometil-, monoetil-, monopropil- y monobutil-éteres de tales glicoles, dialquil-éteres tales como tetraetilenglicol-dimetil-éter y pentaetilenglicol-dimetil-éter, fenil-éteres, bencil-éteres, y polialquilenglicoles tales como polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 300)-dimetil-éter, polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 300)-dibutil-éter, y polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 400)-dimetil-éter. Entre ellos, se prefieren compuestos en los que tanto R^6 como R^7 son grupos alquilo, grupos arilo o grupos aralquilo.

35 Los criptatos son otra clase de compuestos útiles en esta invención como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman al unir estructuras de cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donantes adecuadamente espaciados. Por ejemplo, moléculas bicíclicas que resultan de unir cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-) tal como en 2.2.2-criptato (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8.8.8) hexacosano; disponible bajo las marcas ryptand 222 y Kryptofix 222). Los átomos donantes de los puentes pueden todos ser O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donantes mixtos en los que las hebras de puente contienen combinaciones de tales átomos donantes.

45 También pueden ser útiles combinaciones de catalizadores de transferencia de fase dentro de uno de los grupos descritos anteriormente, así como combinaciones o mezclas de más de un grupo, por ejemplo, éteres corona y onios, o de más de dos de los grupos, p. ej., sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, y éteres corona y polialquilenglicoles.

50 La reacción se lleva a cabo habitualmente a una temperatura dentro del intervalo de 0 °C o ligeramente por encima de 80 °C, preferiblemente de 0 °C o ligeramente por encima de 60 °C, más preferiblemente de 0 °C o ligeramente por encima de 40 °C; por ejemplo de 0 °C a 25 °C. La referencia a "ligeramente por encima" pretende dar a entender el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 °C y temperaturas dentro del mismo. Bajo condiciones de tratamiento en donde la congelación del diluyente, disolvente o reactivos no es un factor, se pueden utilizar temperaturas por debajo de 0 °C., por ejemplo de -20 °C a 80 °C; preferiblemente de -10 °C a 60 °C; más preferiblemente de -5 °C a 40 °C.

55 Aunque no existe una restricción particular en cuanto a la presión de reacción, en otras palabras, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica o bajo una presión elevada, puede ser necesario operar a presión elevada, si se desea mantener el material de partida fluorocarburo y la fluoro-olefina en estado líquido, al menos durante la reacción. Cuando la reacción se lleva a cabo bajo presión elevada, presiones útiles son de 1 a 5 atmósferas (100 kPa a 500 kPa). El tiempo de reacción puede variar de acuerdo con el compuesto de partida CF₃CH₂CHF₂, así como la temperatura de reacción seleccionada y el rendimiento o conversión deseado. Por ejemplo, típicamente tiempos de reacción para las reacciones llevadas a cabo a 0 °C hasta 65 °C, preferiblemente de 0 a 25 °C, pueden variar de 0,1 a 20 horas; preferiblemente de 0,1 a 2,0 horas.

El procedimiento descrito en esta memoria es útil para la preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$, preparadas por el método de esta invención se separan fácilmente de la mezcla de reacción y/o disolvente o diluyente por separación de fases. Dependiendo del grado de conversión del material de partida, el producto se puede utilizar directamente o se puede purificar adicionalmente por técnicas de destilación estándares.

5 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ obtenidas por el procedimiento de la presente invención son útiles como monómeros para producir oligómeros que contienen flúor, homopolímeros y copolímeros, así como compuestos intermedios para otros productos químicos industriales que contienen flúor.

10 Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en el resto de la memoria descriptiva son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLOS

15 Ejemplo 1

Deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-245fa)

20 A 100 mL de disolución acuosa de KOH (al 20% en peso) que contiene el éter corona, 18-corona-6 (0,050 g, 0,2 mmol), a aproximadamente 0 °C en un autoclave/botella de presión se añadió $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (5,93 g, 44 mmol). La mezcla de reacción agitada se llevó gradualmente a temperatura ambiente (aproximadamente 20-25 °C) y se agitó durante un período de tiempo adicional de aproximadamente 2 horas. El producto volátil, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$, (3,76 g, 33 mmol, 75% de rendimiento) formado por la reacción se recogió en una trampa fría a aproximadamente -78 °C.

25 Ejemplo 2

Deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-245fa)

(A) En ausencia de éter corona

30 A 20 mL de disolución acuosa de KOH (al 50% en peso) a aproximadamente 0 °C en un autoclave/botella de presión se añadió $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (6,0 g, 44 mmol). La mezcla de reacción agitada en el recipiente de reacción sellado/botella de presión se llevó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. El análisis cromatográfico de gases del material volátil del recipiente de reacción indicó sólo el material de partida sin reaccionar.

(B) En presencia de éter corona

40 Se repitió la reacción en (A) como antes, excepto que el éter corona, 18-corona-6, (0,025 g, 0,1 mmol) se añadió a la mezcla de reacción. En estas condiciones, se obtuvo $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ (67% de rendimiento) (conversión 85%)

Ejemplo 3

Deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (HCFC-235fa) (Ejemplo de Referencia)

45 A 100 mL de disolución acuosa de KOH (al 20% en peso) que contiene el éter corona, 18-corona-6, (0,084 g, 0,31 mmol), a aproximadamente 0 °C en un autoclave/botella de presión se añadió $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (6,4 g, 38,7 mmol). La mezcla de reacción agitada en el autoclave sellado/botella de presión se llevó a temperatura ambiente gradualmente y se agitó adicionalmente durante aproximadamente 1 hora. El análisis por cromatografía de gases (tiempo de retención 1,9 min para $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$) indicó 93% de conversión. El material volátil, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, (3,47 g, 26 mmol, 67% de rendimiento) formado durante la reacción se recogió en una trampa fría a aproximadamente -78 °C.

Ejemplo 4

Deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (HCFC-235fa) en ausencia de éter corona (Ejemplo de Referencia)

55 Se repitió la reacción del Ejemplo 3, excepto que no se incluyó el éter corona, 18-corona-6. En estas condiciones, el análisis cromatográfico de gases indicó sólo el material de partida sin reaccionar ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$).

60 En un esfuerzo por impulsar la reacción de deshidrocloración, se emplearon las condiciones más rigurosas. A 100 mL de disolución acuosa de KOH (al 20% en peso) a aproximadamente 0 °C en un autoclave/botella de presión se añadió $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (8,37 g, 50 mmol). La mezcla de reacción agitada se calentó hasta y se mantuvo en 65 °C durante 2,5 horas. El análisis cromatográfico de gases indicó un 52% de conversión del producto. El calentamiento adicional durante 8 horas a 60-65 °C resultó en un 93% de conversión del producto. Esto indica que, cuando se lleva a cabo la reacción fuera del alcance de la presente invención, incluso si se produce la deshidrohalogenación, en comparación

con el procedimiento de la invención, se puede requerir una temperatura sustancialmente elevada y un tiempo de reacción prolongado a fin de obtener el producto.

Ejemplo 5

5

(A) Preparación de $\text{CF}_3\text{CHBrCF}_2\text{Br}$ (Ejemplo de Referencia)

10 Bajo nitrógeno, a un matraz de fondo redondo de 3 bocas enfriado ($-78\text{ }^\circ\text{C}$.), equipado con un condensador de hielo seco y un agitador, se añadieron 109 g (0,83 mol) de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$. Se añadió bromo 132 g (0,83 mol) gota a gota con agitación durante un periodo de aproximadamente 4 horas. La temperatura durante la adición de bromo oscilaba desde -66 a $-46\text{ }^\circ\text{C}$. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos adicionales, se lavó con bisulfito de sodio acuoso (al 10% en peso) hasta que la capa orgánica se volvió incolora. La capa orgánica incolora se separó, se secó sobre MgSO_4 y se filtró para proporcionar 199 g (rendimiento de 82%) de $\text{CF}_3\text{CHBrCF}_2\text{Br}$ en forma de un líquido incoloro. La estructura se confirmó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

15

(B) Deshidrobromación de $\text{CF}_3\text{CHBrCF}_2\text{Br}$ (Ejemplo de Referencia)

20 A un matraz de fondo redondo de 250 mL de 3 bocas que opera bajo purga de nitrógeno, equipado con un condensador de agua (a aproximadamente $15\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$), agitador, y equipado con una trampa de hielo seco (a aproximadamente $-78\text{ }^\circ\text{C}$), se añadieron 100 mL de disolución acuosa de hidróxido de potasio (al 23% en peso) y el éter corona, 18-corona-6, (0,1 g, 0,37 mmol). A esta disolución se añadió gota a gota, a aproximadamente $20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CF}_3\text{CHBrCF}_2\text{Br}$ (24,6 g, 84 mmol) mediante un embudo de adición a lo largo de un periodo de aproximadamente 35 minutos. El producto deshidrobromado, $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ (tiempo de retención en el cromatógrafo de gases, 2,0 min), según se formó, se recogió continuamente en la trampa de hielo seco. Después de la adición completa de $\text{CF}_3\text{CHBrCF}_2\text{Br}$, la mezcla de reacción se agitó durante 60 minutos adicionales. Un total de 17,1 g (81 mmol) de $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ (rendimiento de 96%) se recogió en la trampa de hielo seco. La estructura se confirmó por espectroscopia de RMN.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ en presencia de un catalizador de transferencia de fase; un compuesto de la fórmula $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$; al menos un hidróxido de metal alcalino; y en donde la relación molar de hidróxido de metal alcalino a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ es de 1 a 10.
2. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de transferencia de fase se selecciona de: éteres corona; criptatos; polialquilenglicoles o derivados de los mismos; y sales de onio.
- 10 3. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho éter corona se selecciona de 18-corona-6 y 15-corona-5.
4. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho polialquilenglicol se selecciona de polietilenglicol y polipropilenglicol.
- 15 5. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha sal de onio se selecciona de sales de amonio y fosfonio.
6. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha sal de onio se selecciona del grupo que consiste en cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio y cloruro de tetratris[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio.
- 20 7. Procedimiento de la reivindicación 1, realizado en presencia de al menos un diluyente seleccionado del grupo que consiste en agua, alcoholes, éteres, ésteres, alcanos y diluyentes fluorados y clorofluorocarburos.
- 25 8. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio.
9. Procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho metal alcalino es sodio y dicho catalizador de transferencia de fase es éter 15-corona-5.
- 30 10. Procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho metal alcalino es potasio y dicho catalizador de transferencia de fase es éter 18-corona-6.
- 35 11. Procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho catalizador de transferencia de fase es cloruro de benciltrietilamonio.
12. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se realiza a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$.
- 40 13. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se realiza a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $40\text{ }^\circ\text{C}$.
14. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar de catalizador de transferencia de fase a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ es de 0,001% en moles a 10% en moles.
- 45 15. Procedimiento de la reivindicación 1, realizado de una manera continua.