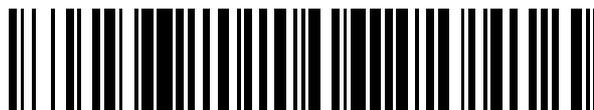


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 465**

51 Int. Cl.:

C07C 253/20 (2006.01)

C07C 255/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010** **E 10722625 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2440518**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fluoroalquilnitrilos**

30 Prioridad:

08.06.2009 EP 09162172

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

05.11.2014

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

LUI, NORBERT;
HEINRICH, JENS-DIETMAR;
WOLLNER, THOMAS y
PAZENOK, SERGII

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 518 465 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 la preparación de fluoroalquinitrilos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fluoroalquinitrilos a partir de amidas de ácido fluoroalquilcarboxílico.

5 Los fluoroalquinitrilos son productos intermedios importantes para la preparación de principios activos agroquímicos.

Del documento US 2 939878 se sabe que se pueden obtener fluoronitrilos a partir de clorodifluorometano y clorociano a temperaturas de 500 – 750 °C. La reacción no selectiva conduce a mezclas de trifluoroacetnitrilo, clorodifluoroacetnitrilo, 2-clorotetrafluoropropionitrilo y otros componentes fluorados de bajo punto de ebullición.

10 Otra solicitud de patente (JP 59118751 A) describe la reacción de clorofluoroalcanos de la fórmula RFCCl_3 con amoníaco a temperaturas de 800 °C. El mismo proceso lo describen Hellberg y Massonne (Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur/Verfahrenstechnik, 93. Año (1969) nº 6, 209 - 211). Se hace reaccionar R 113a con amoníaco a 500 – 800 °C. También en este caso se obtiene una mezcla de productos (CF_3CN , CF_3Cl , CF_3H , CF_3CCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, CF_2Cl_2).

15 Grunewald y col. (J. Med. Chem. 2006, 49, 2939-2952) y también Swarts (Bulletin Societes Chimiques Belges, 1922, Vol 31, 364- 365) describen la preparación de difluoroacetnitrilo a partir de difluoroacetamida con pentóxido de fósforo. En este caso se calientan ambas sustancias solidas y el nitrilo volátil se condensa a -78 °C. No obstante, es difícil eliminar el residuo sólido de la reacción que queda en el recipiente de reacción.

20 Otro procedimiento describe la fluoración electroquímica de acetnitrilos (Masatake Haruta y Nobuatsu Watanabe, J. Fluorine Chemistry, 7 (1976)159-177). La reacción se desarrolla de manera no selectiva y se obtienen, aquí también, mezclas de productos de reacción.

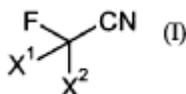
Fouletier (EP 55651 B1) describe la fluoración en fase gaseosa de tricloroacetnitrilo a 400 °C. También en este caso se obtienen mezclas.

25 Parker describe en Synthetic Communications (volumen 34, 2004, páginas 903 - 907) la preparación de trifluoroacetnitrilo a partir de trifluoroacetamida con anhídrido del ácido trifluoroacético en piridina. La desventaja de este proceso es el uso del costoso anhídrido del ácido trifluoroacético, que se debe usar estequiométricamente.

Todos los procedimientos descritos anteriormente se caracterizan porque se requieren aparatos especiales, temperaturas muy elevadas, reactivos costosos y peligrosos, y los productos deseados sólo se pueden aislar mediante un complejo aislamiento de las mezclas de productos.

30 Partiendo de este estado de la técnica, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de preparación de alquinitrilos fluorados que se pueda llevar a cabo preferentemente de un modo sencillo y económico. Los alquinitrilos fluorados obtenibles con el procedimiento que se pretende, deben obtenerse a este respecto preferentemente con un rendimiento elevado y con una pureza alta. En particular, el procedimiento posibilita la obtención de los compuestos objetivo deseados sin la necesidad de usar procedimientos complejos de purificación.

35 El objetivo se logró según la presente invención mediante un procedimiento de preparación de fluoroalquinitrilos de la fórmula general (I)

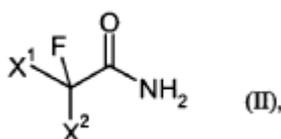


en la que

X^1 y X^2 independientemente uno de otro representan flúor, cloro, bromo, hidrógeno, alquilo C_{1-12} , haloalquilo C_{1-12} , arilo C_{5-18} , alquilarilo C_{7-19} o arilalquilo C_{7-19} ,

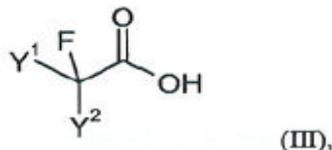
40 caracterizado porque

se hacen reaccionar amidas fluoradas de ácido carboxílico de la fórmula (II)



en la que X^1 y X^2 tienen los significados citados anteriormente,

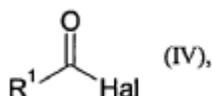
en presencia de una base y cantidades catalíticas de un ácido carboxílico fluorado de la fórmula (III),



en la que

5 Y¹ e Y² independientemente uno de otro representan flúor, cloro, bromo, hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂, haloalquilo C₁₋₁₂, arilo C₅₋₁₈, alquilarilo C₇₋₁₉ o arilalquilo C₇₋₁₉,

con un haluro de ácido de la fórmula (IV)



en la que R¹ representa alquilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, haloalquilo C₁₋₁₂, arilo C₅₋₁₈, arilalquilo C₇₋₁₉ o alquilarilo C₇₋₁₉, y Hal representa halógeno.

10 Los significados preferentes, particularmente preferentes y muy particularmente preferentes de los restos X¹ y X², indicados en la fórmula general (I), mencionada anteriormente, se explican a continuación.

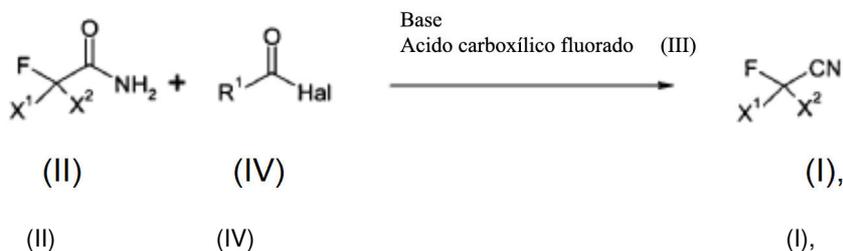
X¹ y X² representan independientemente uno de otro, preferentemente, flúor, cloro, hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂, haloalquilo C₁₋₁₂ o arilo C₅₋₁₈,

15 X¹ y X² representan independientemente uno de otro, de modo particularmente preferente, flúor, cloro, hidrógeno o haloalquilo C₁₋₁₂,

X¹ y X² representan independientemente uno de otro, de modo muy particularmente preferente, flúor, hidrógeno o haloalquilo C₁₋₁₂,

20 De forma sorprendente, en las condiciones según la invención se pueden preparar los alquilonitrilos fluorados de la fórmula (I) con buen rendimiento y pureza alta, con lo que el procedimiento según la invención no muestra los inconvenientes descritos en relación con el estado de la técnica.

El procedimiento según la invención se puede explicar mediante el siguiente esquema (I):



en el que X¹, X², R¹, Hal tienen los significados indicados anteriormente.

25 Esquema (I)

Definiciones generales

En relación con la presente invención, el término halógeno (hal), mientras no se defina de otra manera, comprende los elementos que se seleccionan del grupo constituido por flúor, cloro, bromo y yodo, usándose preferentemente flúor, cloro y bromo y de modo particularmente preferente flúor y cloro.

30 Los grupos dado el caso sustituidos pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser los sustituyentes en sustituciones múltiples iguales o distintos.

Los grupos alquilo sustituidos con uno o más átomos de halógeno (hal) se seleccionan, por ejemplo, de trifluorometilo (CF₃), difluorometilo (CHF₂), CF₃CH₂, ClCH₂, CF₃CCl₂.

Los grupos alquilo son, en relación con la presente invención, mientras no se definan de otra manera, grupos de hidrocarburos saturados lineales, ramificados o cíclicos.

5 La definición de alquilo C₁-C₁₂ comprende el intervalo más amplio definido en el presente documento para un grupo alquilo. En particular, esta definición comprende por ejemplo los significados metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec- y t-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 1,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, n-heptilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo.

Grupos arilo son, en relación con la presente invención, mientras no se definan de otra manera, grupos hidrocarburos aromáticos, que pueden presentar uno, dos o varios heteroátomos, que se eligen de entre O, N, P y S.

10 La definición de arilo C₅₋₁₈ comprende el intervalo más amplio definido en el presente documento para un grupo arilo de 5 a 18 átomos en el esqueleto, pudiendo estar intercambiados los átomos de C por heteroátomos. En particular, esta definición comprende, por ejemplo, los significados ciclopentadienilo, fenilo, cicloheptatrienilo, ciclooctatetraenilo, naftilo y antraceno; 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo; 1-pirrolilo, 1-pirazolilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-imidazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,3,4-triazol-1-ilo; 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo. Los grupos arilalquilo (grupos aralquilo) son, en relación con la presente invención, mientras no se definan de otra manera, grupos alquilo sustituidos con grupos arilo, que pueden presentar una cadena de alquileo C₁₋₈ y en el esqueleto de arilo uno o varios heteroátomos elegidos de entre O, N, P y S.

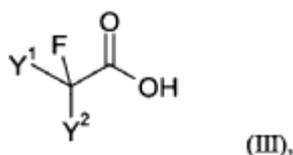
20 La definición de grupo aralquilo C₇₋₁₉ comprende el intervalo más amplio definido en el presente documento para un grupo arilalquilo con un total de 7 a 19 átomos en el esqueleto y en la cadena de alquileo. En particular, esta definición comprende, por ejemplo, los significados bencilo y feniletilo.

25 Los grupos alquilarilo (grupos alcarilo) son, en relación con la presente invención, mientras no se definan de otra manera, grupos arilo sustituidos con grupos alquilo, que pueden presentar una cadena de alquileo C₁₋₈ y en el esqueleto de arilo uno o varios heteroátomos elegidos de entre O, N, P y S.

La definición de grupo alquilarilo C₇₋₁₉ comprende el intervalo más amplio definido en el presente documento para un grupo alquilarilo con un total de 7 a 19 átomos en el esqueleto y en la cadena de alquileo. En particular, esta definición comprende, por ejemplo, los significados tolilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dimetilfenilo.

Ácidos carboxílicos fluorados (III)

30 Los ácidos carboxílicos fluorados que se usan según la presente invención son compuestos de la fórmula general (III)



en la que

35 Y¹ e Y² independientemente uno de otro representan flúor, cloro, bromo, hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂, haloalquilo C₁₋₁₂, arilo C₅₋₁₈, alquilarilo C₇₋₁₉ o arilalquilo C₇₋₁₉, preferentemente hidrógeno, flúor, cloro, alquilo C₂₋₈ o haloalquilo C₂₋₈, de modo particularmente preferente flúor, cloro, hidrógeno, alquilo C₃₋₆, CF₃ o CF₂H.

40 Ejemplos de ácidos carboxílicos fluorados apropiados según la invención son ácido trifluoroacético, ácido difluoroacético, ácido difluorocloroacético, ácido clorofluoroacético, ácido 2,3,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 2,2-difluoropropiónico, ácido pentafluoropropiónico, ácido 2,3,3,4,4,4-hexafluorobutanocarboxílico.

La relación molar de ácido carboxílico fluorado de la fórmula (III) con respecto a la alquilamida fluorada usada de la fórmula (II) puede ser por ejemplo de 0,05 a 1, preferentemente de 0,11 a 0,8, de modo especialmente preferente de 0,2 a 0,7. El uso de mayores cantidades (relaciones molares mayores que 1) de ácido carboxílico fluorado no es crítico, pero no es rentable.

45 Haluros de ácido (IV)

Las alquilamidas fluoradas descritas anteriormente de la fórmula (II) se hacen reaccionar mediante la adición de un haluro de ácido de la fórmula (IV).



En la fórmula (IV) R¹ se selecciona de alquilo C₁₋₁₂-Alkyl, cicloalquilo C₅₋₁₈, haloalquilo C₁₋₁₂, arilo C₅₋₁₈, arilalquilo C₇₋₁₉ o alquilarilo C₇₋₁₉, preferentemente de arilo C₅₋₁₈ o alquilo C₂₋₈, de modo especialmente preferente de alquilo C₃₋₆ o arilo C₆,

- 5 y Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro o bromo, de modo especialmente preferente cloro.

Ejemplos de haluros de ácido apropiados según la invención son cloruro de ácido acético, cloruro de ácido pivalico, cloruro de ácido 2,2-dimetilbutírico, cloruro de isovaleroilo y cloruro de benzoilo.

- 10 La relación molar de haluros de ácido de la fórmula (IV) con respecto a la alquilamida fluorada usada de la fórmula (II) puede ser por ejemplo de 0,5 a 5, preferentemente de 1 a 3, especialmente preferente de 2 a 2,5.

Bases

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de una base. Como bases son apropiadas, por ejemplo, piridinas sustituidas o no sustituidas y quinolinas sustituidas o no sustituidas. Preferentemente se usan piridinas sustituidas o no sustituidas y quinolinas sustituidas o no sustituidas.

- 15 Ejemplos preferentes para bases son piridina, 3-, 4-picolina, quinolina, quinaldina, piridinas halogenadas. De modo particularmente preferente se usan piridina, 4-picolina, 2-cloropiridina.

La relación molar de base con respecto al ácido carboxílico fluorado usado de la fórmula (III) puede ser, por ejemplo, de 0,5 a 10, preferentemente de 1 a 8, de modo especialmente preferente de 1,5 a 6.

El uso de mayores cantidades de base no es crítico, pero no es rentable.

- 20 La reacción de preparación de los compuestos de la fórmula general (I) puede realizarse, en general, al vacío, a presión normal o a sobrepresión. Las temperaturas de uso pueden variar también en función del sustrato usado y son fáciles de determinar por el experto mediante ensayos rutinarios. Por ejemplo, la reacción de preparación de compuestos de la fórmula general (I) puede realizarse a una temperatura de -50 a 250 °C, preferentemente de 0 a 170 °C. De modo especialmente preferente se realiza la reacción a temperaturas de 10 a 140 °C.

- 25 Las alquilaminas fluoradas de la fórmula (II) que se usan según la presente invención están disponibles en el mercado o se pueden preparar fácilmente según procedimientos conocidos de la bibliografía (WO 03/080563).

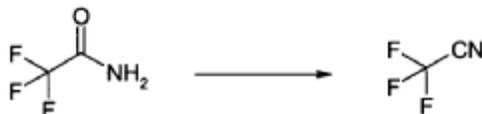
Disolvente

La reacción de la alquilamida fluorada de la fórmula (II) dando el compuesto con la fórmula (I) se puede realizar en presencia de un disolvente. Preferentemente, en la reacción se renuncia a usar un disolvente adicional. Como disolventes apropiados pueden mencionarse: hidrocarburos halogenados e hidrocarburos aromáticos, especialmente hidrocarburos clorados como tetracloroetileno, tetracloroetano, dicloropropano, cloruro de metileno, diclorobutano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetano, tricloruro de etileno, pentacloroetano, difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, clorotolueno, triclorobenceno; éteres, tales como etilpropiléter, n-butiléter, anisol, fenetol, ciclohexilmetiléter, dimetiléter, dietiléter, dimetilglicol, difeniléter, dipropiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, diisobutiléter, diisoamiléter, etilenglicoldimetiléter, isopropiléter, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, metil-tetrahidrofurano, dioxano, diclorodietiléter y poliéter de óxido de etileno y/o óxido de propileno; hidrocarburos nitrados como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenzeno, cloronitrobenzeno, o-nitrotolueno; hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos como pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, nonano, por ejemplo, la denominada gasolina blanca con componentes con puntos de ebullición en el intervalo de por ejemplo 40 °C a 250 °C, cimeno, fracciones de gasolina dentro de un intervalo de ebullición de 70 °C a 190 °C, ciclohexano, metilciclohexano, éter de petróleo, ligroína, octano, benceno, tolueno, xileno; ésteres tales como acetato de metilo, de etilo, de butilo, de isobutilo, así como carbonato de dimetilo, de dibutilo, de etileno. Los disolventes preferentes son tolueno o clorobenceno.

- 45 El aislamiento de los compuestos deseados de la fórmula general (I) puede realizarse, por ejemplo, mediante destilación. A este respecto, el producto (I) se puede destilar simultáneamente durante la dosificación del cloruro de ácido de la fórmula (IV). Otra forma de aislamiento es separar el producto de la fórmula (I) sólo después de finalizar la reacción, mediante destilación o filtración.

La presente invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

5 Se disponen 4,6 g de ácido trifluoroacético en 48,9 g de piridina y se añaden 13,4 g de amida del ácido trifluoroacético. A esta solución se añaden gota a gota durante 5 horas 30,4 g de cloruro de 2,2-dimetilpropanoílo a temperatura ambiente. Con la adición gota a gota se genera inmediatamente el trifluoroacetonitrilo en forma de gas. Este se puede condensar a bajas temperaturas (por ejemplo a -100 °C) o se puede introducir directamente en una reacción posterior. El rendimiento es del 92 %.

Ejemplo 2

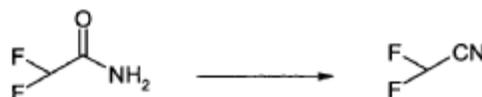
10 Se disponen 2 g de ácido difluoroacético en 34,8 g de piridina y se añaden 5 g de amida del ácido trifluoroacético. A esta solución se añaden gota a gota durante 2 horas 10,9 g de cloruro de 2,2-dimetilpropanoílo a temperatura ambiente. Con la adición gota a gota se genera inmediatamente el trifluoroacetonitrilo en forma de gas. El rendimiento es del 90 %.

Ejemplo 3

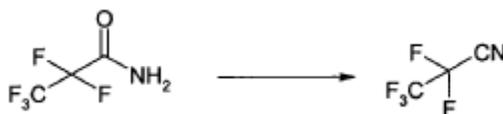
15 Se disponen 2,4 g de ácido trifluoroacético en 34,8 g de piridina y se añaden 5 g de amida del ácido trifluoroacético. A esta solución se añaden gota a gota durante 2 horas 12,4 g de cloruro del ácido 2,2-dimetilbutírico a temperatura ambiente. Con la adición gota a gota se genera inmediatamente trifluoroacetonitrilo en forma de gas. El rendimiento es del 84 %.

Ejemplo 4

20 Se disponen 4,6 g de ácido trifluoroacético en 48,9 g de piridina y se añaden 13,4 g de amida del ácido trifluoroacético. A esta solución se añaden gota a gota durante 5 horas 35,5 g de cloruro de benzoílo a temperatura ambiente. Con la adición gota a gota se genera inmediatamente trifluoroacetonitrilo en forma de gas. El rendimiento es del 86 %.

Ejemplo 5

25 Se disponen 11,6 g de ácido trifluoroacético en 146,7 g de piridina y se añaden 19,2 g de amida del ácido trifluoroacético. A esta solución se añaden gota a gota durante 3 horas 51,2 g de cloruro de 2,2-dimetilpropanoílo a 60 °C. A continuación se calienta la mezcla de reacción a 100 °C y se retira el difluoroacetonitrilo por destilación. Se obtiene el difluoroacetonitrilo con un rendimiento del 88 %.

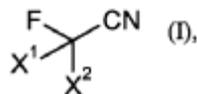
Ejemplo 6

30 Se disponen 5,5 g de ácido trifluoroacético en 78 g de piridina y se añaden 16,1 g de amida del ácido pentafluoropropiónico. A esta solución se añaden gota a gota durante 4 horas 24,4 g de cloruro de 2,2-dimetilpropanoílo a 30 °C. Con la adición gota a gota se genera el pentafluoropropionitrilo en forma de gas. Este se puede condensar a bajas temperaturas (por ejemplo a -80 °C) o se puede introducir directamente en una reacción posterior. El rendimiento es del 82 %.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar fluoroalquilnitrilos de la fórmula general (I),

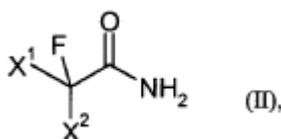


en la que

5 X^1 y X^2 independientemente uno de otro representan flúor, cloro, bromo, hidrógeno, alquilo C_{1-12} , haloalquilo C_{1-12} , arilo C_{5-18} , alquilarilo C_{7-19} o arilalquilo C_{7-19} ,

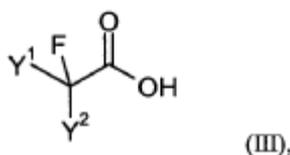
caracterizado porque

se hacen reaccionar amidas de ácido carboxílico fluoradas de la fórmula (II)



10 en la que X^1 y X^2 tienen los significados citados anteriormente,

en presencia de una base y cantidades catalíticas de un ácido carboxílico fluorado de la fórmula (III),



en la que

15 Y^1 e Y^2 independientemente uno de otro representan flúor, cloro, bromo, hidrógeno, alquilo C_{1-12} , haloalquilo C_{1-12} , arilo C_{5-18} , alquilarilo C_{7-19} o arilalquilo C_{7-19} ,

con un haluro de ácido de la fórmula (IV)



20 en la que R^1 representa alquilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{3-8} , haloalquilo C_{1-12} , arilo C_{5-18} , arilalquilo C_{7-19} o alquilarilo C_{7-19} , y Hal representa halógeno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que

X^1 y X^2 representan independientemente uno de otro flúor, cloro, hidrógeno, alquilo C_{1-12} , haloalquilo C_{1-12} o arilo C_{5-18} ,

25 Y^1 e Y^2 independientemente uno de otro representan hidrógeno, flúor, cloro, alquilo C_{2-8} o haloalquilo C_{2-8}

Hal representa cloro o bromo;

R^1 representa alquilo C_{2-8} o arilo C_{5-18} .

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que

X^1 y X^2 representan independientemente uno de otro flúor, cloro, hidrógeno o haloalquilo C_{1-12} ,

30 Y^1 e Y^2 independientemente uno de otro representan flúor, cloro, hidrógeno, alquilo C_{3-6} , CF_3 o CF_2H ,

R¹ representa alquilo C₃₋₆ o arilo C₆,

y Hal representa cloro.

- 5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los ácidos carboxílicos fluorados están seleccionados del grupo constituido por ácido trifluoroacético, ácido difluoroacético, ácido difluorocloroacético, ácido clorofluoroacético, ácido 2,3,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 2,2-difluoropropiónico, ácido pentafluoropropiónico y ácido 2,3,3,4,4,4-hexafluorobutanocarboxílico.
- 5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los haluros de ácido están seleccionados del grupo constituido por cloruro de ácido acético, cloruro de ácido pivalico, cloruro de ácido 2,2-dimetilbutínico, cloruro de isovaleroílo y cloruro de benzoílo.
- 10 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de los ácidos carboxílicos fluorados de la fórmula general (III) con respecto a la alquilamida fluorada usada de la fórmula general (II) es de 0,05 a 1.
- 10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar de los haluros de ácido de la fórmula general (IV) con respecto a la alquilamida fluorada usada de la fórmula general (II) es de 0,5 a 5.
- 15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la base está seleccionada del grupo constituido por piridina, 3-, 4-picolina, quinolina, quinaldina y piridina halogenada.
- 15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación molar de la base con respecto al ácido carboxílico fluorado de la fórmula general (III) es de 0,5 a 10.

20