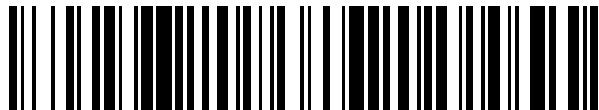


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 332**

51 Int. Cl.:

C07C 45/45 (2006.01)

C07C 45/65 (2006.01)

C07C 49/255 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2010 E 10730167 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2451764**

54 Título: **Proceso para la fabricación de alquenonas**

30 Prioridad:

06.07.2009 WO PCT/EP2009/058525

07.01.2010 EP 10150276

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

04.04.2016

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**BRAUN, MAX;
PALSHERM, STEFAN;
CLAASSEN, UTA y
LAMBERT, ALAIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 565 332 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

Proceso para la fabricación de alquenonas

5 Esta solicitud reivindica la prioridad respecto al documento PCT/EP2009/058525 presentado el 6 de julio de 2009 y al documento EP-10150276.3 presentado el 7 de enero de 2010.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de alquenonas.

10 Las alquenonas halogenadas, tales como 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butenona (ETFBO), son bloques de construcción en síntesis química, como se divulga, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 5.708.175. Pueden prepararse haciendo reaccionar un cloruro de ácido con un éter vinílico en presencia de una base, como se describe en la patente de Estados Unidos anteriormente mencionada. Para esta reacción, la base también puede usarse en exceso como disolvente.

15 El documento WO 03/066558 divulga la producción de alquenonas de éteres vinílicos y haluros de ácido o anhídridos de ácido en presencia de sales onio.

20 El documento US 2006084813 A1 divulga, entre otras cosas, la producción simplificada de alquenonas que comprende la adición de haluros de ácido carboxílico a éteres vinílicos. La referencia divulga que el producto de adición puede termolizarse a temperaturas de hasta 150 °C. La producción de alquenonas puede llevarse a cabo a presión ambiente o en ligero vacío. El haluro de hidrógeno generado puede retirarse de la mezcla de reacción durante o después de la reacción, por ejemplo mediante calentamiento, vacío o ambos.

25 L.F. Tietze et al., "Synthesis of Alkyl Propanoates by Haloform Reaction of a Trichloro Ketone", Organic Synthesis, Wiley and Sons, Nueva York, Vol. 69, 1990, páginas 238-244 describen una reacción de eliminación de cloruro de hidrógeno de un precursor halogenado que comprende un grupo triclorometilo produciendo 1,1,1-tricloro-4-etoxi-3-buten-2-ona.

30 Actualmente la presente invención hace que esté disponible un proceso mejorado para la preparación de alquenonas, en particular respecto a la selectividad y al rendimiento de producción, por el que, entre otros, puede simplificarse la separación del producto y puede reducirse la pérdida de material y la necesidad de eliminación de los subproductos.

35 La invención se refiere a un proceso para la preparación de una alquenona, que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un precursor halogenado de la alquenona

(b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona mediante un tratamiento de termólisis seleccionado de una termólisis llevada a cabo a una temperatura de más de 90 °C a 120 °C, una termólisis rápida, una termólisis a vacío llevada a cabo a una temperatura de 60 °C a 140 °C y una termólisis por arrastre con gas inerte, en el que el precursor halogenado de la alquenona correspondiente a la Fórmula (I): $R1-C(O)-CH_2-CH(X)-OR_2$ (I) en la que X representa flúor, cloro o bromo y R1 es un grupo alquilo C1-C4 fluorado, preferentemente un grupo CF₃; y R2 representa un arilo, arilo sustituido, o un grupo alquilo C1-C10 que está opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno se prepara mediante la reacción de un haluro de ácido correspondiente a la Fórmula (II): $R1-C(O)X$ (II) en la que X y R1 tienen el significado dado anteriormente, se hace reaccionar con un éter vinílico correspondiente a la Fórmula (III): $CH_2=C(H)-OR_2$ (III) en la que R2 tiene el significado dado anteriormente.

50 Se ha encontrado, sorprendentemente, que el proceso de acuerdo con la invención, en particular una termólisis rápida, permite una alta conversión del precursor halogenado de la alquenona, en condiciones productivas. El proceso de acuerdo con la invención también permite particularmente una alta selectividad hacia la alquenona, incluyendo selectividad hacia la configuración del isómero, en particular EFTBO. La alta selectividad adicionalmente permite la purificación simplificada y un alto rendimiento aislado del producto diana.

55 En la etapa b), pueden combinarse 2 o más tratamientos de termólisis. Por ejemplo, la termólisis puede llevarse a cabo a una temperatura de más de 90 °C a 120 °C por arrastre con gas inerte, o se combina una termólisis a vacío con arrastre con gas inerte.

El proceso de acuerdo con la invención puede aplicarse a la preparación de una alquenona correspondiente a la fórmula $R1-C(O)-C(H)=C(H)-OR_2$ (I).

60 R1 es un grupo alquilo C1-C4 fluorado. Preferentemente R1 representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o metilo, etilo, n-propilo o isopropilo sustituido con al menos un átomo de flúor. Especialmente se prefiere si R1 representa metilo, etilo o metilo o etilo sustituidos con al menos un átomo de flúor. Se prefieren particularmente CF₃, CF₂H, CF₂C1, C₂F₅, C₃F₇ como R1. Se prefieren más particularmente CF₃, CF₂Cl y CF₂H como R1.

65

R2 puede seleccionarse, por ejemplo, de arilo, por ejemplo, fenilo, grupos alquilo C1-C4 y/o fenilo sustituido con átomos de halógeno. R2 es a menudo un grupo alquilo C1-C4. Preferentemente, R2 representa un grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado, y de manera particular R2 preferentemente representa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, más preferentemente un grupo metilo o etilo.

5

X se selecciona preferentemente de flúor y cloro, más preferentemente X es cloro.

En una primera realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de trifluoroacetilo.

10 En una segunda realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de clorodifluoroacetilo.

En una tercera realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de difluoroacetilo.

15 En una cuarta realización particular, el haluro de ácido carboxílico es fluoruro de trifluoroacetilo.

En una quinta realización particular, el haluro de ácido carboxílico es fluoruro de (trifluoroaceto)acetilo.

20 La etapa (a) del proceso de acuerdo con la invención comprende proporcionar un precursor halogenado de la alquenona. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la carga o el bombeo del precursor halogenado a una zona de reacción en la que se lleva a cabo la etapa (b). El precursor halogenado puede suministrarse, por ejemplo, mediante el transporte del precursor halogenado producido previamente a un depósito adecuado. Sin embargo, preferentemente se proporciona mediante la reacción de los precursores del mismo.

25 Las realizaciones adecuadas, en particular para la fabricación de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-butan-3-ona (CETFBO) a partir de etil vinil éter (EVE) y cloruro de trifluoroacetilo (TFAC) se seleccionan de (a) llevar a cabo la reacción en un medio de reacción que contiene haluro de ácido carboxílico, (b) llevar a cabo la reacción en un medio de reacción usando alquenona y/o un precursor halogenado como disolvente, (c) llevar a cabo la reacción en condiciones que permitan evitar o minimizar puntos calientes, en particular al llevar a cabo la reacción en un estado turbulento, (d) llevar a cabo la reacción en ausencia de un eliminador de ácido para el haluro de hidrógeno y las combinaciones de estas realizaciones. Estas realizaciones se explican más detalladamente en los documentos US 2006084813, PCT/EP/2009/058525 y las Solicitudes Europeas en trámite junto con la presente n.º 10150234.2 y 10150229.2.

30

35 En una realización preferida de la presente invención, el proceso para la preparación de una alquenona comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un precursor halogenado de la alquenona en el que al menos se realizan dos o más de las siguientes características: (1) llevar a cabo la reacción en un medio de reacción que contiene haluro de ácido carboxílico, (2) llevar a cabo la reacción en un medio de reacción usando alquenona y/o un precursor halogenado como disolvente, (3) llevar a cabo la reacción en condiciones que permitan evitar o minimizar puntos calientes, en particular llevando a cabo la reacción en un estado turbulento, (4) llevar a cabo la reacción en ausencia de un eliminador de ácido para el haluro de hidrógeno

40

(b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona mediante un tratamiento de termólisis seleccionado de una termólisis llevada a cabo a una temperatura de más de 90 °C a 120 °C, una termólisis rápida, una termólisis a vacío llevada a cabo a una temperatura de 60 °C a 140 °C y una termólisis por arrastre con gas inerte.

45

En una realización especialmente preferida, el proceso para la preparación de una alquenona comprende las siguientes etapas:

50

(a) proporcionar un precursor halogenado de la alquenona en el que la reacción se lleva a cabo en un medio de reacción que contiene haluro de ácido carboxílico, y la reacción se lleva a cabo en un medio de reacción usando alquenona y/o un precursor halogenado como disolvente, y la reacción se lleva a cabo en condiciones que permitan evitar o minimizar los puntos calientes, en particular llevando a cabo la reacción en un estado turbulento, y la reacción se lleva a cabo en ausencia de un eliminador de ácido para el haluro de hidrógeno

55

(b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona mediante un tratamiento de termólisis seleccionado de una termólisis llevada a cabo a una temperatura de más de 90 °C a 120 °C, una termólisis rápida, una termólisis a vacío llevada a cabo a una temperatura de 60 °C a 140 °C y una termólisis por arrastre con gas inerte.

60

En una realización del proceso de acuerdo con la invención y las realizaciones particulares del mismo, que es ventajosa cuando el proceso se lleva a cabo de manera discontinua, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en la misma zona de reacción, por ejemplo, un recipiente conectado a una columna de destilación.

65 En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la invención y las realizaciones particulares del mismo, que es ventajosa cuando el proceso se lleva a cabo de manera continua, la etapa (a) se lleva a cabo en una primera

zona de reacción y la etapa (b) se lleva a cabo en una segunda zona de reacción diferente de la primera zona de reacción.

5 La primera zona de reacción es a menudo un reactor de tipo tanque con agitación opcional preferentemente un reactor de tipo tanque con agitación continua. La segunda zona de reacción puede ser, por ejemplo, una columna de destilación.

10 La termólisis en el sentido de la presente invención puede llevarse a cabo adecuadamente mediante el calentamiento de una fracción líquida que comprende el precursor halogenado a la temperatura del tratamiento de termólisis. El calentamiento puede llevarse a cabo mediante medios adecuados tales como, en particular, poner en contacto la fracción líquida con un cuerpo sólido calentado tal como por ejemplo, las paredes de un reactor, un intercambiador de calor y un conducto calentado. El calentamiento también puede llevarse a cabo proporcionando un gas caliente, en particular un gas inerte caliente, tal como en particular nitrógeno, a la fracción líquida.

15 La termólisis en el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo adecuadamente en un aparato que facilite la retirada del haluro de hidrógeno gaseoso formado de la fracción líquida. A menudo, dicho aparato incluye un medio para aumentar la superficie de la fracción líquida. Se entiende que "medio para aumentar la superficie de la fracción líquida" indica en particular cualquier medio que proporcione una superficie aumentada de la fracción líquida en contacto con una fase gas cuando se compara con la superficie que está en contacto con una fase gas del mismo volumen de la fracción líquida cuando se carga en un matraz esférico que tiene el doble de volumen de la fase líquida. Los ejemplos particulares de dicho aparato incluyen evaporadores de película y, preferentemente columnas que tienen una resistencia al flujo. Pueden usarse, por ejemplo, columnas de platos o columnas de platos de tipo doble flujo o preferentemente columnas con relleno estructurado o aleatorio. Los ejemplos particulares de columnas adecuadas se rellenan, por ejemplo con anillos Pall o preferentemente Rasching.

25 El medio para aumentar la superficie de la fracción líquida generalmente se conecta a al menos una línea que permita la retirada de una corriente de gas, en particular una corriente de haluro de hidrógeno. Si se desea dicha línea también puede usarse para aplicar vacío, en particular como se describe en el presente documento. El medio para aumentar la superficie de la fracción líquida puede conectarse, si se desea, a al menos una línea que permita el suministro de gas inerte, en particular como se describe en el presente documento.

30 Cuando se usa un medio para aumentar la superficie de la fracción líquida, el calentamiento de la fracción líquida adecuadamente puede proporcionarse de manera externa, por ejemplo haciendo circular la fracción líquida entre el medio para aumentar la superficie de la fracción líquida y un medio para el calentamiento, en particular como se ha descrito anteriormente, preferentemente un intercambiador de calor.

35 La temperatura del tratamiento de termólisis es a menudo de al menos 50 °C, a menudo igual a o mayor de 60 °C, preferentemente igual a o mayor de 70 °C, preferentemente igual a o mayor de aproximadamente 80 °C. La temperatura del tratamiento de termólisis generalmente es de menos de 150 °C, a menudo menos de 140 °C, preferentemente menos de o igual a 130 °C. Particularmente se prefiere un tratamiento de termólisis llevado a cabo a una temperatura de 90 °C a 120 °C, en particular aproximadamente 100 °C. Se ha encontrado que este intervalo de temperatura es particularmente eficaz, en particular para la termólisis de CETFBO a ETFBO.

45 Para el fin de la presente invención, la expresión "termólisis rápida" se refiere a un proceso en el que el medio de reacción líquido se calienta en poco tiempo. Los tiempos de calentamiento típicos para la termólisis rápida son de menos de una hora, en particular menos de 30 minutos, preferentemente aproximadamente 15 minutos. Generalmente, el tiempo de calentamiento es mayor de 1 s, a menudo mayor de 15 s.

50 Se entiende que "tiempo de calentamiento" indica en particular el tiempo requerido para calentar la fracción líquida que contiene el precursor halogenado, en particular un medio de reacción líquido, de una temperatura inicial a la temperatura del tratamiento de termólisis. Una temperatura inicial típica es menos de 50 °C, a menudo menos de 40 °C, preferentemente igual a o menos de 30 °C. En un aspecto, la temperatura es preferentemente igual a o menos de aproximadamente -25 °C. La temperatura inicial es generalmente al menos -50 °C, a menudo igual a o mayor de -40 °C, preferentemente igual a o mayor de -30 °C. A menudo, la temperatura inicial corresponde a la temperatura con la que el precursor de alquenona abandona su proceso de fabricación. En un reactor de tipo tanque con agitación, por ejemplo, la temperatura de reacción para la adición del haluro de ácido a un éter vinílico a menudo se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 40 °C. Por consiguiente, la temperatura inicial del precursor también está en ese intervalo.

60 En aspectos particulares del proceso de acuerdo con esta realización, la termólisis rápida se efectúa a una temperatura que varía de -20 °C a 140 °C y un periodo de tiempo que varía de 30 segundos a 1 hora, preferentemente a una temperatura que varía de 0 °C a 130 °C y un periodo de tiempo que varía de 30 segundos a 30 min, más preferentemente a una temperatura que varía de 20 °C a 120 °C, preferentemente de 50 °C a 120 °C y un periodo de tiempo que varía de 30 segundos a 20 min.

65

Una ventaja adicional de la termólisis rápida es que se evita la formación del producto de hetero-Diels-Alder de 2 moléculas de la alquenona, especialmente cuando se prepara ETFBO. El producto de hetero-Diels-Alder se forma cada vez más si la termólisis se realiza en un intervalo de tiempo demasiado largo.

5 La termólisis o termólisis rápida, en particular como se ha descrito antes en el presente documento, opcionalmente puede llevarse a cabo por arrastre con una corriente de gas inerte tal como gas nitrógeno, gas argón.

Para el fin de la presente invención, el término "arrastre" indica en particular un proceso de separación física donde uno o más componentes, en particular HCl, se retiran del medio de reacción líquido mediante una corriente de gas. Las corrientes del líquido y gas pueden tener direcciones de flujo en corrientes paralelas o en contracorriente.

Si es apropiado, el arrastre se lleva a cabo ventajosamente con una corriente de nitrógeno.

15 El proceso de acuerdo con esta realización, generalmente comprende llevar a cabo la termólisis a una temperatura de -20 °C a 140 °C, preferentemente de 60 a 130 °C, por ejemplo a igual a o aproximadamente 80 °C y más preferentemente a igual a o aproximadamente 120 °C.

La termólisis o termólisis rápida puede llevarse a cabo a vacío. En ese caso, el vacío a menudo es de 100 a 600 mbar, preferentemente de 100 mbar a menos de 500 mbar, por ejemplo de 200 a 450 mbar.

20 Se entiende que los diferentes procesos y realizaciones divulgados en el presente documento se aplican de manera más preferida a la fabricación de halotrifluoroalcoxibutanonas, especialmente clorotrifluoroalcoxibutanona de alquil viniléter y haluro de ácido trifluoroacético, en particular de cloruro de trifluoroacetilo y etil vinil éter y la posterior eliminación para formar trifluoroalcoxibutenona, en particular ETFBO.

25 Se entiende que los diferentes procesos y realizaciones divulgados en el presente documento se aplican de manera más preferida a la fabricación de halodifluoroalcoxibutanonas, especialmente clorodifluoroalcoxibutanona de alquil viniléter y haluro de ácido difluoroacético, en particular de cloruro de difluoroacetilo y etil vinil éter y la posterior eliminación para formar difluoroalcoxibutenona, en particular 4-etoxi-1,1-difluoro-3-butenona (EDFBO).

30 Los ejemplos de aquí en adelante se destinan a ilustrar la invención sin limitarla en modo alguno.

En estos ejemplos y a través de esta memoria descriptiva las abreviaturas empleadas se definen como sigue: TFAC es cloruro de trifluoroacetilo, EVE es etil vinil éter, CETFBO es 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona, ETFBO es etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona.

Ejemplo - fabricación en dos etapas de 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona Etapa (a)

40 En un matraz de tres bocas de 100 ml conectado a un refrigerador de hielo seco, equipado con un termómetro interno Pt100 se condensaron 66,24 g (0,5 moles) de cloruro de trifluoroacetilo a -30 °C. Se añadieron gota a gota 36,06 g (0,5 moles) de etil vinil éter durante 1 hora. Tras la adición, se añadieron 0,5 moles adicionales de trifluoroacetilo. La GC de una muestra mostró un rendimiento casi cuantitativo de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona.

45 Etapa (b)

Tras la reacción de la etapa (a) descrita anteriormente, el matraz se calentó a temperatura ambiente y se sometió a destilación fraccionada a vacío. Una primera fracción (P.E. 59,3-66,4 °C a 47 mbar) contenía una mezcla de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona y 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona, que pudo redestilarse para proporcionar más 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona. Una segunda fracción (P.E. 66,4-70 °C a 30 mbar) contenía etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona pura (relación E/Z 98,5:1,5). El rendimiento aislado era el 97,5 % del rendimiento teórico.

50 Ejemplo 2 - Fabricación de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona y 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona en condiciones turbulentas y ETFBO como disolvente.

55 Procedimiento general: la ETFBO pura, obtenido mediante una síntesis previa, se colocó en la parte del flujo de un sistema de recirculación y se enfrió usando un enfriador. Este sistema de recirculación comprende un matraz de 20 ml, 2 columnas de destilación de un metro rellenas con anillos Raschig de vidrio de 10 mm colocadas en la parte superior de otra columna de destilación, una bomba de circulación (1500 l/h), 3 reactores tubulares cada uno con una trayectoria de 3 m de longitud (1,5 cm de diámetro). Una vez se alcanzó la temperatura deseada en el sistema de recirculación, el cloruro de trifluoroacetilo líquido o gaseoso se introdujo (15 kg/h; 113,2 moles/h) en la circulación turbulenta delante del primer reactor de 3 m y después se añadió un pequeño exceso molar de etil vinil éter (TFAC/EVE = 1:1,01) tras el primer reactor de 3 m. El nivel en el matraz de 20 l del aparato de recirculación se mantuvo constante por el material de bombeo usando una bomba de membrana en un segundo aparato. Este segundo aparato, que sirvió para la termólisis de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona (CETFBO) a 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona (ETFBO), comprendía un recipiente cerámico Pfaudler de 100 l con 3 columnas de

destilación de un metro rellenas con anillos Raschig de vidrio de 10 mm y un refrigerador con retirada. La conversión de CETFBO a ETFBO con pérdida de HCl tuvo lugar durante la termólisis de manera discontinua cuando el recipiente cerámico está lleno o durante la alimentación en continuo de la corriente de CETFBO desde el aparato de recirculación. La destilación fina se llevó a cabo adicionalmente de manera continua o discontinua en las columnas de destilación.

Ejemplo 2a:

El sistema de recirculación se llenó con ETFBO pura y se enfrió a una temperatura de 10 °C. Siguiendo el procedimiento general, el TFAC y el EVE se introdujeron a una velocidad de 12,4 moles/h y 12,8 moles/h, respectivamente. Una muestra de GC tomada cada hora en la parte superior del aparato de recirculación, mostró una reacción completa de TFAC con EVE mediante la cual la concentración de CETFBO fue aumentando continuamente con una disminución de la concentración de ETFBO. La introducción de manera continua de TFAC y EVE se llevó a cabo durante 8 horas y todo el material se recogió en el recipiente cerámico. La termólisis se llevó a cabo a 80 °C en una corriente de nitrógeno, seguida de una destilación fraccionada para proporcionar 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona en un rendimiento aislado del 87 % del rendimiento teórico y con una pureza (isómero cis + trans) del 98 %. Ejemplo 2b:

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2a pero el sistema de recirculación se mantuvo a una temperatura de 20 °C. La etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona se obtuvo con un rendimiento aislado del 87 % del rendimiento teórico y con una pureza (isómero cis + trans) del 98 %.

Ejemplo 3 - Conversión de CETFBO a ETFBO mediante el tratamiento de termólisis.

Procedimiento general: tras la reacción de la etapa (a), como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1, el matraz, equipado con un condensador de reflujo, se calentó a la temperatura deseada usando un baño de aceite. La termólisis o termólisis rápida se realizó en condiciones diferentes: a diferentes temperaturas, con o sin una corriente de gas inerte o a vacío. La conversión de CETFBO a ETFBO se siguió mediante análisis por GC. Cuando la composición de la mezcla de reacción permaneció constante, la mezcla de reacción resultante se sometió adicionalmente a una destilación a vacío (70 °C, 20 mbar) para obtener etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona. Los datos experimentales se resumen en la Tabla 1. El tiempo de termólisis se refiere al tiempo tras el que la composición de la mezcla de reacción permaneció constante.

Tabla 1:

Ejemplo	Condiciones	Tiempo de termólisis [min]	% en peso de CETFBO	% en peso de ETFBO (cis/trans)	Rendimiento aislado de ETFBO (%)
3a	80 °C	43	5,2	88,9/1,3	85,7
3b	80 °C/ corriente de N ₂ (24 l/h)	80	0,3	97,6/1,6	91,5
3c	80 °C/vacío (400 mbar)	80	1,4	95,1/1,7	89,3
3d	120 °C	17	1,2	94,3/1,4	89,9
3e	termólisis rápida 120 °C	13	1,0	94,9/1,5	93,0
3f	termólisis rápida 100 °C	25	2,8	93,7/1,4	93,7

Los % en peso de CETFBO y los % en peso de ETFBO (cis/trans) se midieron mediante análisis por GC.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de una alquenona, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (a) proporcionar un precursor halogenado de la alquenona
(b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona mediante un tratamiento de termólisis seleccionado de una termólisis llevada a cabo a una temperatura de más de 90 °C a 120 °C, una termólisis rápida, una termólisis a vacío llevada a cabo a una temperatura de 60 °C a 140 °C y una termólisis por arrastre con gas inerte, en el que el precursor halogenado de la alquenona correspondiente a la Fórmula (I): R1-C(O)-CH2-CH(X)-OR2 (I) en la que X representa flúor, cloro o bromo y R1 es un grupo alquilo C1-C4 fluorado, preferentemente un grupo CF3; y R2 representa arilo, arilo sustituido, o un grupo alquilo C1-C10 que está opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno se prepara mediante la reacción de un haluro de ácido correspondiente a la Fórmula (II): R1-C(O)X (II) en la que X y R1 tienen el significado dado anteriormente, se hace reaccionar con un éter vinílico correspondiente a la Fórmula (III): CH2=C(H)-OR2 (III) en la que R2 tiene el significado dado anteriormente.
- 10
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R2 es un grupo alquilo C1-C4, preferentemente un grupo metilo o etilo.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el haluro de ácido carboxílico es cloruro de trifluoroacetilo.
- 20
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la termólisis se selecciona de termólisis rápida y termólisis por arrastre con gas inerte y se lleva a cabo a una temperatura de -20 °C a 140 °C.
- 25 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha termólisis se lleva a cabo en una corriente de gas.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha termólisis se lleva a cabo por arrastre con nitrógeno.
- 30
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha termólisis se lleva a cabo a vacío.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha termólisis se lleva a cabo a un vacío de 100 a 600 mbar.
- 35
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha termólisis es una termólisis rápida.
- 40 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la termólisis se lleva a cabo durante un periodo de tiempo que varía de 30 segundos a 1 hora.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se lleva a cabo de manera discontinua.
- 45
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se lleva a cabo de manera continua.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende adicionalmente separar el éter de alquenona producido en la etapa (b) del haluro de hidrógeno, haluro de ácido carboxílico sin reaccionar y precursor halogenado sin reaccionar y, opcionalmente, recircular el haluro de ácido carboxílico a la etapa (a) y el precursor halogenado a la etapa (b).
- 50