

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 533**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 17/25</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/23</b>	(2006.01)
<b>C07C 21/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/20</b>	(2006.01)
<b>C07C 19/10</b>	(2006.01)
<b>C07C 21/22</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/35</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2011 PCT/US2011/037310**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11146820**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2011 E 11784310 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2576488**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

**19.05.2011 US 201113110979**  
**21.05.2010 US 347134 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.03.2019**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**  
**115 Tabor Road**  
**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**POSS, ANDREW JOSEPH;**  
**NALEWAJEK, DAVID;**  
**NAIR, HARIDASAN K. y**  
**VAN DER PUY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 702 533 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 cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

## REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

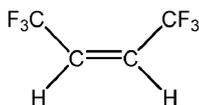
- 5 Esta solicitud reivindica una prioridad nacional de la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° 61/347.134, en tramitación y de titularidad común, presentada el 21 de mayo de 2010, cuya divulgación se incorpora aquí como referencia.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los fluidos a base de fluorocarburos han encontrado un uso generalizado en la industria en un cierto número de aplicaciones, incluyendo como refrigerantes, propelentes de aerosol, agentes de soplado, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a la sospecha de problemas ambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluidos los potenciales de calentamiento global (GWP) relativamente altos asociados con los mismos, es deseable utilizar fluidos que tengan el potencial de calentamiento de invernadero lo más bajo posible además del potencial de agotamiento de ozono cero (ODP). Por lo tanto, existe un interés considerable en desarrollar materiales menos contaminantes del medio ambiente para las aplicaciones arriba mencionadas.

- 15 Los butenos fluorados que tienen cero agotamiento de ozono y un bajo potencial de calentamiento global se han identificado como potencialmente capaces de satisfacer esta necesidad. Sin embargo, la toxicidad, el punto de ebullición y otras propiedades físicas en esta clase de productos químicos varían mucho de un isómero a otro.

- 20 Un fluorobuteno que tiene propiedades valiosas es cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno. Por lo tanto, hay una necesidad de nuevos procedimientos de fabricación para la producción de hexafluorobutenos y, en particular, de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno:



- 25 Hay varios métodos para producir hexafluoro-2-buteno, pero tales procedimientos pueden dar exclusivamente el isómero trans. Véase, por ejemplo, la reducción de zinc de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobuteno; K. Leedham y R.N. Hazeldine, J. Chem. Soc., 1954, 1634.

- 30 Los procedimientos que dan una mezcla de isómeros cis y trans son igualmente indeseables si se forma una proporción sustancial del isómero trans. Una razón es que la diferencia en los puntos de ebullición para los dos isómeros es grande (el isómero trans hierve a aproximadamente 9°C y el isómero cis hierve a aproximadamente 32°C). Para aplicaciones que dependen en gran parte del punto de ebullición del fluorocarburo, la gran diferencia en los puntos de ebullición puede significar que solo un isómero sea adecuado y el otro isómero, por lo tanto, represente una pérdida de rendimiento. Otra razón por la que una mezcla de este tipo es indeseable es que no existe un buen medio para reciclar el isómero trans no deseado. De manera ideal, un procedimiento adecuado proporcionará los isómeros cis:trans en una relación de 10:1 o mejor.

- 35 Todavía otros procedimientos para cis-olefinas padecen de la co-producción del correspondiente alcano. En el presente caso, esto significa la co-producción de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano. Esto es igualmente indeseable, porque no posee el GWP bajo que tiene el buteno correspondiente. Además, al igual que el isómero trans, no hay una forma conveniente de reciclar este sub-producto.

- 40 Un método de la técnica anterior para producir cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 298) implica la reducción de hexafluoro-2-butino con hidrógeno (100 atmósferas) utilizando catalizador de níquel Raney a temperatura ambiente. Esta presión no solo requiere un equipo especializado, sino que la conversión era solo del 82% y el producto era una mezcla de cis-hexafluoro-2-buteno (41% de rendimiento) y hexafluorobutano (25% de rendimiento). De manera ideal, la cantidad de material sobre-reducido debe ser inferior al 10%. Aún más preferiblemente, la cantidad total de isómero trans y butano son juntas menos del 10%.

- 45 R.N. Hazeldine, J. Chem. Soc., 1952, pág. 2504, también informó sobre la reducción de hexafluorobutino con níquel Raney a 60°C y 15 atmósferas de presión de hidrógeno para dar cis-hexafluorobuteno. Aunque se mencionó alguna reducción excesiva a hexafluorobutano, el rendimiento del 91% es sustancialmente mejor que el rendimiento dado en la referencia arriba citada.

El documento WO 2007/059468 describe la reacción de 3,3,3-trifluoroprop-1-eno con tetracloruro de carbono para obtener 2,4,4,4-tetracloro-1,1,1-trifluorobutano, que luego se flutura en presencia de C/Cr a 300°C para obtener 1,1,1-4,4,4-hexafluorobut-2-eno.

5 Existen unos pocos métodos para la preparación exclusiva de cis-olefinas no fluoradas con exclusión del isómero trans correspondiente. El más común de estos es la reducción catalítica de alquinos. Se puede emplear un cierto número de catalizadores para esta transformación, pero, desafortunadamente, pueden proporcionar un amplio intervalo de resultados y reacciones secundarias indeseables, tales como la reducción excesiva a alcanos, la formación de trans-olefinas y la isomerización de cis- a trans-olefinas. Además, un amplio intervalo de variables puede alterar los resultados, tales como la temperatura, la velocidad de mezclado, el disolvente y los reactivos añadidos que pueden alterar de manera intencionada o no la reactividad del catalizador.

10 Para una discusión general de esta química, véase P.N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Capítulo 4, Academic Press, 1967. Por ejemplo, dependiendo de la temperatura, la reducción de ácido acetileno dicarboxílico utilizando Pd en BaSO<sub>4</sub> puede proporcionar ácido succínico (sin doble enlace) a -18°C o ácido maleico (doble enlace cis) a 100°C, mientras que las relaciones de productos cis a trans para la reducción del ácido p-metoxi-fenilacetileno-carboxílico con el mismo catalizador fueron similares (20% ± 5% de isómero trans) a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Véase, S. Takei y M. Ono, *Nippon Noigei Kagaku Kaisei* 18 (1942b) 119.

15 Los catalizadores que se han utilizado para la reducción selectiva de alquinos no fluorados a alquenos incluyen Pd/C, Pd/BaSO<sub>4</sub>, Pd/BaCO<sub>3</sub> y Pd/CaCO<sub>3</sub>. Sin embargo, con el fin de lograr una alta selectividad, se recomienda el uso de quinolina como un modificador del catalizador si el catalizador es Pd/C, Pd/BaSO<sub>4</sub>, o catalizador de Lindlar, Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb. Véase, M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, 2ª edición, ACS Monograph 188, 1996, pág. 8.

20 El catalizador de Lindlar es probablemente el más común utilizado para la reducción de alquinos hidrocarbonados a cis-alquenos, modificados adicionalmente mediante la adición de una amina aromática tal como quinolina o piridina. Las aminas, aunque a menudo son útiles para mejorar la selectividad de la reacción, no son deseables desde el punto de vista de su toxicidad. La calidad de la quinolina utilizada también puede afectar el resultado. El catalizador de Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb, modificado con piridina, se utilizó con éxito en la reducción de un alquino que porta un único flúor en el carbono adyacente al triple enlace para dar el correspondiente cis-alqueno. Véase, M. Prakesch, D. Gree y R. Gree, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 3146. Además, se puede utilizar un catalizador de hidrogenación selectiva, tal como el catalizador NanoSelect LF (obtenido de Strem/BASF) para reducir el hexafluorobutino al cis hexafluoro-2-buteno deseado.

30 Sin embargo, como es bien sabido en la técnica, los fluorocarbonos a menudo se comportan de manera bastante diferente en comparación con los alcanos no fluorados, y los compuestos perfluorados pueden comportarse de manera bastante diferente a los compuestos parcialmente fluorados de estructura similar.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

35 Una realización de la presente invención es un procedimiento para preparar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoropropeno, que comprende las etapas según se indican en la reivindicación 1.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La primera etapa del procedimiento implica la adición de CCl<sub>4</sub> a través del doble enlace de fluoro-olefina de Fórmula I:



40 en donde cada uno de los X es independientemente un halógeno o hidrógeno, para proporcionar el compuesto saturado de Fórmula II:



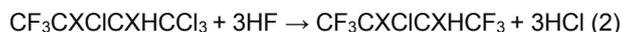
Esta reacción (Reacción N° 1) se muestra a continuación:



45 Los compuestos típicos de Fórmula I incluyen CF<sub>3</sub>CCl=CClH, CF<sub>3</sub>CH=CHCl, CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CCl=CFH, CF<sub>3</sub>CF=CHCl, CF<sub>3</sub>CF=CFH, CF<sub>3</sub>CH=CFH, CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH=CFH, CF<sub>3</sub>CH=CHBr, CF<sub>3</sub>CBr=CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CBr=CHBr, CF<sub>3</sub>CH=CHI, CF<sub>3</sub>CI=CHI, CF<sub>3</sub>CI=CH<sub>2</sub>, y similares.

Típicamente, la adición de  $\text{CCl}_4$  a la olefina de Fórmula I se puede realizar en acetonitrilo con  $\text{CuCl}_2$  a una temperatura elevada de  $100^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$  durante un período de aproximadamente 15 horas tal como se describe en J. Fluorine Chem. , 1992, 56, 153. Después de enfriar el reactor, el disolvente se puede evaporar y el residuo que contiene el producto saturado de Fórmula II se extrae en un disolvente, se lava con agua y se seca. Se puede llevar a cabo una purificación adicional mediante destilación.

En la segunda etapa, el compuesto saturado se flورا con HF como se muestra a continuación en la Reacción N° 2:



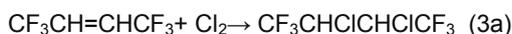
La fluoración en la Reacción N° 2 se puede lograr mediante procesos en fase líquida o vapor mediante muchos procesos reseñados; véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N°s 6.689.924, 6.023.004 o 7.071.368. Aunque se pueden formar algunas cantidades de compuestos fluorados en exceso tales como  $\text{CF}_3\text{CXFCXHCF}_3$  o  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CXHCF}_3$ , las condiciones de reacción se optimizan de tal manera que el compuesto principal formado en la fluoración es como se describe en la Reacción N° 2. La formación de subproductos se puede reducir mediante la selección juiciosa de la relación de retractaciones y condiciones.

La fluoración continua en fase de vapor de  $\text{CF}_3\text{CXClCXHCl}_3$  con HF y el sistema catalítico  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  también se puede llevar a cabo, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 9711043 A1.

El compuesto saturado, así formado, se somete luego a deshidrohalogenación seguida de deshalogenación; Se pueden encontrar procesos bien conocidos en Chemistry of Organic Fluorine Compounds, 2ª Edición, páginas 488-495, por M. Hudlicky. Tal como se muestra a continuación para la Reacción N° 3, dependiendo del sustituyente X, se puede emplear la deshidrohalogenación, la deshalogenación o ambas reacciones.



Además, cuando  $X = \text{H}$ , son necesarias etapas adicionales de añadir  $\text{Cl}_2$  y las subsiguientes deshalogenaciones para proporcionar  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}_3$  tal como se representa en las Reacciones 3a y 3b:



La deshidrohalogenación en fase líquida puede realizarse con una base tal como NaOH acuoso, KOH y similares, preferiblemente en presencia de un catalizador de transferencia de fase tal como cloruro de tetralquilamonio, éteres corona y similares, tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.548.719.

La deshalogenación puede llevarse a cabo calentando un compuesto de halo con metal Zn en un disolvente tal como anhídrido acético o dioxano a temperatura elevada. Véase, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 298; y J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3424.

La reducción de  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  con hidrógeno a  $\text{cis-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$  se puede hacer utilizando el catalizador de Lindlar, y los otros catalizadores arriba descritos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención y no deben tomarse como limitaciones de la invención.

#### EJEMPLO 1

Adición de  $\text{CCl}_4$  a  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$

En un reactor Parr de acero inoxidable seco y limpio de 1 litro se añadió  $\text{CCl}_4$  (154 g, 1,0 mol), seguido de  $\text{CuCl}_2$  (1,35 g, 0,01 mol) y acetonitrilo (50 mL). El reactor se cerró, se enfrió a  $-20^\circ\text{C}$  y se introdujo  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$  (124 g, 0,75 mol) en forma de un líquido a aproximadamente  $0^\circ\text{C}$ . El contenido en el reactor se calentó para mantener una temperatura de  $130^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente  $20^\circ\text{C}$ ), los materiales más volátiles se evaporaron y el residuo se lavó con HCl 1 M (50 mL) y agua (2 x 100 mL) y se secó ( $\text{MgSO}_4$ ). El producto se destiló para proporcionar 185 g (77%) de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCCl}_3$ .

De manera similar, la reacción se llevó a cabo como anteriormente, excepto que se utilizó  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFH}$  como material de partida en lugar de  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$  para proporcionar  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CFHCCl}_3$  con un rendimiento del 80%.

Ejemplo 2

Fluoración de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_3$ 

- 5 En un autoclave/ reactor Parr de 1 litro se cargó  $\text{SbCl}_5$  (25 g) y  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_3$  (200 g, 0,63 mol) bajo una atmósfera de nitrógeno. El reactor se enfrió a  $0^\circ\text{C}$  y se condensó HF anhidro (120 g) y se añadió al reactor. Los contenidos del autoclave se calentaron y se mantuvieron a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  con agitación durante 1 hora. A medida que avanzaba la reacción se observó un aumento de la presión. El reactor se enfrió a aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  y se ventiló a trampas frías. El producto en el autoclave se lavó con agua y solución cáustica para proporcionar  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCF}_3$  (119 g, 70% de rendimiento).

La reacción anterior se realizó de la misma manera, excepto que se utilizó  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CFHCCl}_3$  en lugar de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_3$  como material de partida para proporcionar un rendimiento del 75% de  $\text{CF}_3\text{CHClCFHCF}_3$ .

- 10 La fluoración en fase vapor de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_3$  con catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  se realizó de una manera similar a la descrita en los Ejemplos 3-6 del documento WO 9711043 A1. Se observó una conversión del 60% al 80% de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_3$  a  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCF}_3$ .

## Ejemplo 3

Deshidrohalogenación de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCF}_3$ 

- 15 A una solución acuosa de KOH (20% en peso) de 500 ml que contenía un catalizador de transferencia de fase (Aliquat 336, 1,5 mmol) a aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  en un autoclave se añadió  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCF}_3$  (0,2 mol) y se agitó durante 2 horas. El análisis del material volátil por cromatografía de gases indicó que el producto principal era  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ . La purificación adicional se logró por destilación.

## Ejemplo 4

- 20 Deshalogenación de  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$

- 25 En un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un embudo de goteo y un condensador con salida a una trampa enfriada, se cargó polvo de Zn (40 g, 0,62 mol), anhídrido acético (120 mL) y se calentó a un intervalo de temperaturas de  $130^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$ . A esta solución calentada se le añadió una solución de  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$  (56 g, 0,24 mol) en 40 mL de anhídrido acético a lo largo de un período de 4 horas. El producto  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  se separó continuamente en una trampa fría ( $-78^\circ\text{C}$ ).

## Ejemplo 5

Reducción de  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  a  $\text{cis-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 

- 30 Un autoclave seco y limpio de 1 L se cargó con 3,0 g de catalizador (Pd al 5% en  $\text{CaCO}_3$  envenenado con plomo al 3,5%) y 240 mL de etanol. El contenido en el autoclave se enfrió a  $-78^\circ\text{C}$  y el aire del interior del reactor se eliminó purgando con nitrógeno después de hacer el vacío; Esto se repitió dos veces. Después de esto, 48 g de  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  se condensaron y los contenidos se llevaron a temperatura ambiente. Se añadió hidrógeno de tal manera que la presión en el reactor se mantuvo por debajo de aproximadamente 90 psi y se agitó durante 20 horas a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $30^\circ\text{C}$ . El contenido en el autoclave se enfrió ( $-78^\circ\text{C}$ ), y el gas  $\text{H}_2$  se ventiló. El material en el autoclave se destiló para proporcionar  $\text{cis-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$  (42 g, 86% de rendimiento). Se puede realizar una purificación adicional mediante destilación a  $30^\circ\text{C}$  a  $32^\circ\text{C}$ .

De manera similar, la reacción se llevó a cabo como antes, excepto por el hecho de que se utilizó el catalizador NanoSelect LF 100 o NanoSelect LF 200 (Strem Chemicals, Inc.) en lugar de Pd al 5% en  $\text{CaCO}_3$  envenenado con plomo al 3,5% para proporcionar un rendimiento del 60% de  $\text{cis-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ .

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para preparar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, que comprende las etapas:

(a) hacer reaccionar  $\text{CCl}_4$  con un compuesto que tiene la fórmula:



5 en que X = halógeno o H, para formar un compuesto que tiene la fórmula:



(b) fluorar el compuesto formado en la etapa (a) para formar un compuesto que tiene la fórmula:



10 (c) convertir el compuesto formado en la etapa (b) por una reacción seleccionada del grupo que consiste en deshidrohalogenación, deshalogenación y ambas reacciones, para formar un compuesto que tiene la fórmula:



en donde, cuando X = H, la etapa (c) comprende las etapas de

- 15 1) añadir  $\text{Cl}_2$ :  
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHClCHClCF}_3$  y  
 2) una subsiguiente deshalogenación:  
 $\text{CF}_3\text{CHClCHClCF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3 + 2\text{HCl}$

y

(d) reducir catalíticamente el compuesto formado en la etapa (c) con hidrógeno para formar el compuesto que tiene la fórmula:



2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cualquiera de las etapas se pueden realizar de una manera continua.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto  $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXH}$  es  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ .

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto  $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXH}$  es  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFH}$ .

25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto  $\text{CF}_3\text{CXClCXHCCl}_3$  es  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClCCl}_3$ .

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto  $\text{CF}_3\text{CXClCXHCCl}_3$  es  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CFHCCl}_3$ .

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto  $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXH}$  se selecciona del grupo que consiste en  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHBr}$ ,  $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CHBr}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHI}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}=\text{CHI}$  y  $\text{CF}_3\text{Cl}=\text{CH}_2$ .

30 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción en la etapa c) comprende deshidrohalogenación de  $\text{CF}_3\text{CXHCXHCF}_3$ .

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción en la etapa c) comprende deshalogenación de  $\text{CF}_3\text{CXHCXHCF}_3$ .