



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1002306-2 A2**

(22) Data de Depósito: 06/07/2010
(43) Data da Publicação: 05/06/2012
(RPI 2161)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 319/14
C07C 313/18
C07C 313/02

(54) Título: PROCESSO E SISTEMA PARA PREPARAÇÃO DE CLORETO PERFLUOROALQUIL SULFENIL

(30) Prioridade Unionista: 04/01/2010 IN 06/MUM/2010

(73) Titular(es): Keki Hormusji Gharda

(72) Inventor(es): Keki Hormusji Gharda

(57) Resumo: PROCESSO E SISTEMA PARA PREPARAÇÃO DE CLORETO DE PERFLUOROALQUIL SULFENIL. A presente invenção refere-se a um processo e sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil; o processo referido consiste de i) reagir um composto da fórmula [i] onde R representa um grupo aromático com ou sem substituintes; e R representa um halogênio selecionado no grupo que consiste de flúor, cloro, bromo e iodo, com pelo menos um composto de fluoreto selecionado do grupo que consiste de fluoreto de potássio, bifluoreto de potássio, fluoreto de sódio, fluoreto de tetrametilamônio e fluoreto de benziltrimetilamônio e tiofosgônio em um solvente selecionado do grupo que consiste de acetonitrila, diclorometano, cloreto de tetra sulfolano e de carbono para obter uma massa de reação; ii) a pulverização da massa de reação, com a ajuda dos grânulos selecionados do grupo que consiste de esferas de vidro, grânulos de areia, esferas de aço inoxidável, esferas de titânio e esferas de óxido de zircônio para obter uma mistura que contém derivados de benzeno trifluorometil tiometil; iii) isolar os derivados de benzeno trifluorometil tiometil da mistura; iv) destilar os derivados de benzeno trifluorometil tiometil para obter derivados de benzeno trifluorometil tiometil purificado; v) dissolver os derivados de benzeno trifluorometil tiometil em um solvente selecionado do grupo que consiste de diclorometano, tolueno, benzeno, dicloroetano, benzeno mono-cloro, cloreto de tetra de carbono, benzeno orto-dicloro e benzeno tri cloro; e vi) clivar os derivados de benzeno trifluorometil tiometil por clorinólise seletiva pela passagem de gás de cloro em uma temperatura na faixa de cerca de -10 a cerca de 30°C para obter cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção
para **“PROCESSO E SISTEMA PARA PREPARAÇÃO DE
CLORETO DE PERFLUOROALQUIL SULFENIL”**

Campo de Invenção

5 A presente invenção refere-se a um método para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, que é utilizado como intermediário para a preparação de inseticidas e produtos farmacêuticos.

Antecedentes da Invenção

10 Cloretos de perfluoroalcano sulfenil são grupos importantes de produtos químicos utilizados nas indústrias farmacêuticas e agroquímicas. Na preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, a reação envolve duas fases, tais como fluoreto de potássio sólido em solvente polar e o tiofosgênio. A
15 reação de fase sólido-líquido requer condições de reação críticas para iniciar a reação e, conseqüentemente obtém a conversão necessária e resultando em maior rendimento. Assim, a mistura de reagentes sólidos-líquidos é o aspecto fundamental do processo.

20 Compostos de flúor são caracteristicamente difíceis de sintetizar. A reatividade do flúor é tal que é difícil ou impossível de preparar derivados diretamente do flúor. O processo para a preparação de derivados de flúor envolve reação de um composto de halogênio, geralmente um derivado de cloro
25 e da troca de halogênio com um composto de flúor inorgânico,

em geral, um fluoreto de metal alcalino, fluoreto de hidrogênio e similares.

Uma revisão sobre cloretos perfluoroalcanosulfenil é divulgada no Russian Chemical
5 Reviews, 61, 940-977 (1992).

Um processo para a preparação de cloreto de trifluorometanosulfenil em que uma mistura de fluoreto de sódio, cloreto de triclorometanosulfenil e tetrametileno sulfona é aquecida a 150°C está divulgada no "Synthesis Journal", página
10 561-562, volume 11, 1970.

O uso de fluoreto de potássio (KF) e tiofosgênio para a síntese de trifluorometanotiolato é divulgado no Journal of Flourine Chemistry, 85, (1997), 169-172.

Um método para a preparação de
15 trifluorometanotiolatos pela reação do fluoreto de tetrametilamônio e tiofosgênio em baixas temperaturas é divulgado no Journal of Flourine Chemistry, 95, (1999), 171-176.

A Patente Americana No. 2884453 divulga um
20 processo de preparação de compostos contendo o radical trifluorometiltio. O processo envolve a reação de um fluoreto de metal alcalino com cloreto de tiocarbonila de fórmula $CSCl_n$, onde n é 2 ou 4 em condições substancialmente de anidro.

A Patente Americana No. 5.087.747 divulga
25 um processo para a preparação de cloreto de trifluorometilsulfenil reagindo bis-(-trifluorometil) disulfano na

fase líquida com o cloro na presença de ácido forte a uma temperatura de cerca de 18 a 120°C.

A Patente Americana No. 6225505 descreve um processo para produzir um derivado de trifluorometiltiometilbenzeno, no qual o fluoreto de potássio e tiosfênio são utilizados.

A Patente Alemã No. 274821 divulga um processo para a preparação de cloreto de triclorometil sulfenil que é realizada utilizando catalisadores baseados em cromo e fluoreto de hidrogênio (HF) a uma temperatura muito alta na fase vapor. O processo divulgado na patente Alemã No. 274821 envolve o uso de HF em temperatura elevada. Isso torna o processo perigoso e inseguro, pois HF é extremamente difícil de lidar com a tal temperatura, e, portanto, o processo é comercialmente desestimulante.

Assim, há uma necessidade de um processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil que é simples, de alto rendimento, seguro, fácil de operar em escala comercial e de baixo custo.

Objetivos da Invenção

É um objetivo da invenção apresentar um processo para a preparação de derivados de benzeno trifluorometil tiometil.

É um objetivo da invenção apresentar um processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

É ainda um outro objetivo da presente invenção apresentar um processo para melhorar as condições de reação, tais como temperatura e mistura da fase sólida e líquida, utilizando especialmente grânulos de trituração designados.

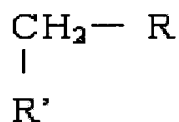
5 É ainda um outro objetivo da presente invenção apresentar um processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil que é simples, seguro, conveniente, fácil de operar em escala comercial e de baixo custo.

É um outro objeto da presente invenção
10 apresentar um processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil que fornece produtos de elevada pureza com alto rendimento.

Resumo da Invenção

De acordo com a presente invenção é
15 apresentado um processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil; o referido processo consiste das seguintes etapas:

a. reagir um composto da fórmula [I]



[I]

20

onde R representa um grupo aromático, com ou sem substituintes; e R' representa um halogênio, com pelo menos um composto de flúor e tiofosgênio em um solvente para obter uma massa de reação;

b. pulverizar a massa de reação, com a ajuda de grânulos para obter uma mistura que contém derivados do benzeno trifluorometil tiometil;

5 c. isolar o derivado de benzeno trifluorometil tiometil da mistura;

d. destilar o derivado de benzeno trifluorometil tiometil para obter um derivado de benzeno trifluorometil tiometil purificado;

10 e. dissolver os derivados de benzeno trifluorometil tiometil purificado em um solvente selecionado do grupo que consiste de diclorometano, tolueno, benzeno, dicloroetano, benzeno mono-cloro, cloreto de tetra de carbono, benzeno orto-dicloro e benzeno tri cloro; e

15 f. clivagem de derivado de benzeno trifluorometil tiometil por clorínólise seletiva pela passagem de gás de cloro em uma temperatura na faixa de cerca de -10 a cerca de 30°C para obter cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

Breve Descrição dos Desenhos

20 A invenção será agora descrita com referência ao desenho de acompanhamento em que:

Fig. 1 ilustra o sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil

Descrição Detalhada da Invenção

25 Na preparação de cloreto de perfluoroalcanosulfenil a reação envolve duas fases, tal como

fluoreto de potássio sólido em um solvente polar e tiofosgênio. A reação de fase sólida-líquida requer condições críticas da reação para alcançar um maior rendimento. Assim, a mistura dos reagentes sólidos e líquidos é fundamental e importante aspecto do processo para o início e conclusão da reação.

A partir da técnica anterior, é evidente que a metodologia de elaboração de trifluorometanotiolato, trifluorometil tiolação foi realizada utilizando vários substratos aromáticos ativados tanto no núcleo, bem como na cadeia lateral incluindo piridinas substituídas e ativadas.

A substituição de nucleofílico de halogênio ativado nos núcleos aromáticos, bem como na cadeia lateral ocorre facilmente com o ânion trifluorometanotiolato gerado in situ a uma temperatura que varia de -40°C em refluxo.

A maioria dos processos da técnica anterior envolve a utilização de compostos de flúor como fluoreto de hidrogênio, fluoreto de potássio e fluoretos alcalinos para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil. Assim, tem inerentemente alguns inconvenientes no uso de tais compostos de flúor. Reagentes, tal como fluoreto de hidrogênio na forma líquida ou diluída com solventes dipolares apróticos também são utilizados.

No entanto, o ácido fluorídrico é muito poderoso ou reagente duro e muitas vezes resulta em polimerização indesejável e outras reações colaterais.

Neste caso, e, especialmente, no caso onde se
pretender obter os derivados que são fluorados em um átomo de
carbono de um radical de alquila que tornou elétron-deficiente
pela presença de grupos retiradores de elétrons, esta técnica é
5 confrontada com uma alternativa que não é incentivada, ou
condições muito duras são selecionadas e a reação caminha para
condições de reação descontrolada ou leves que são adotadas em
que os reagentes não ficam totalmente convertidos em produtos.

Outra desvantagem é a seletividade da reação:
10 quando houver mais de um halogênio para ser trocado no mesmo
átomo de carbono, é muitas vezes difícil a troca inferior a tudo
isso.

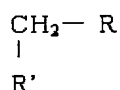
É surpreendente verificado que
trifluorometilação da cadeia lateral de aromáticos
15 halogenados substratos prontamente ocorre por meio de uma
combinação de compostos inorgânicos de flúor, como fluoretos
alcalinos, mais particularmente, sódio, potássio, lítio, cézio e
bifluoreto de potássio (KHF_2).

Além disso, os compostos orgânicos de flúor
20 como fluoreto de tetrametilamônio, fluoreto de tetrametilamônio
isoladamente ou em combinação com fluoretos inorgânicos,
como KF , KHF_2 proporcionalmente diferentes também podem
ser utilizados.

De acordo com a presente invenção que é
25 apresentado um processo para a preparação de cloreto de
perfluoroalquil sulfenil.

O processo referido inclui as seguintes etapas:

A primeira etapa envolve a reação de um composto da fórmula [I]



[I]

onde R representa um grupo aromático, com ou sem substituintes; e R 'representa um halogênio,

com pelo menos um composto de flúor e tiofosgênio em um solvente para obter uma massa de reação.

O grupo aromático é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos heterocíclicos aromáticos e aromáticos policíclicos.

De acordo com uma das modalidades da presente invenção do grupo de aromáticos é hidrocarboneto aromático que é selecionado do grupo que consiste de benzeno, tolueno, o, p, m-xileno benzofenona, benzofenona substituída, acetofenona, acetofenona substituída, tri metil benzeno, tetra metil benzeno e penta metilbenzeno.

De acordo com outra modalidade da presente invenção do grupo de aromático é aromático heterocíclico que é selecionado do grupo que consiste de furano, piridina, pirazina, imidazol, pirazol, oxazol e tiofeno.

Ainda de acordo com outra modalidade da presente invenção do grupo de aromático é hidrocarboneto

policíclico aromático, que é selecionado do grupo que consiste de naftaleno, antraceno e fenantreno.

Normalmente, o halogênio é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de flúor, cloro, bromo e iodo.

5 De acordo com a presente invenção o composto da fórmula [I] é selecionado do grupo que consiste de cloreto de orto-clorobenzil, 4-clorometil-metileno dioxi benzeno, 1-clorometil naftaleno, bis-2,4-clorometil tolueno e tris 2,4,6-clorometil tolueno e bis-9,10-clorometil antraceno.

10 De acordo com a modalidade preferida da presente invenção o composto da fórmula [I] é o cloreto de orto-clorobenzil.

O composto de flúor utilizado na reação é selecionado do grupo que consiste de fluoreto de potássio, 15 bifluoreto de potássio, fluoreto de sódio, fluoreto de tetrametilamônio e fluoreto de benziltrimetilamônio.

A proporção de composto de flúor utilizado é de cerca de 3,6 mol a 6,0 mol por mol do composto da fórmula [I].

20 Normalmente, a proporção de tiofosgênio é cerca de 1,2 mol a 2,0 mol por mol do composto da fórmula [I].

De acordo com a presente invenção o solvente utilizado na reação é selecionado do grupo que consiste de acetonitrila, diclorometano, cloreto de tetra carbono e sulfolano.

25 De acordo com a modalidade preferida da presente invenção o solvente utilizado na reação é acetonitrila.

A segunda etapa é pulverizar a massa de reação com a ajuda de grânulos para obter uma mistura que contém derivado de benzeno trifluorometil tiometil;

A terceira etapa é isolar o derivado de benzeno trifluorometil tiometil da mistura, seguida pela destilação do derivado de benzeno trifluorometil tiometil para obter um derivado de benzeno trifluorometil tiometil purificado

De acordo com a presente invenção o derivado de benzeno trifluorometil tiometil é selecionado do grupo que consiste de sulfureto de orto-clorobenzil trifluormetil, sulfureto de 3,4-dioxi metil benzil trifluorometil, sulfureto de 1-naftaleno-metil trifluorometil, sulfureto de tolueno-bis-2,4-metil trifluorometil, sulfureto de tolueno-tris-2,4,6-metil trifluormetil e sulfureto de antraceno-bis-9,10-metil trifluormetil.

De acordo com a modalidade preferida da presente invenção o derivado de benzeno trifluorometil tiometil é sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil.

A próxima etapa é dissolver o derivado de benzeno trifluorometil tiometil purificado em um solvente selecionado do grupo que consiste de diclorometano, tolueno, benzeno, dicloroetano, benzeno mono-cloro, cloreto de tetra de carbono, benzeno orto-dicloro e benzeno tri cloro.

A última etapa é a clivagem do derivado de benzeno trifluormetil tiometil por clorínólise seletiva pela passagem de gás de cloro em uma temperatura na faixa de cerca

de -18 a cerca de 80°C para a obtenção de cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

De acordo com a modalidade preferida da presente invenção a clivagem de derivados de benzeno trifluorometil tiometil é realizada a uma temperatura na faixa de
5 cerca de -5 a cerca de 10°C.

De acordo com a modalidade preferida da presente invenção o cloreto de perfluoroalquil sulfenil é o cloreto de trifluorometilsulfenil.

De acordo com a presente invenção verifica-se
10 que o uso de combinações de fluoretos alcalinos em diferentes quantidades molares de 4,0 mol a 10,0 mol nos resultados da reação na conversão de cerca de 1%. É ainda observado que, utilizado esferogel ou grânulos de trituração na reação, a
15 conversão foi constatada para ser superior a 90%.

De acordo com a presente invenção os grânulos são selecionados do grupo que consiste de esferas de vidro, grânulos de areia, esferas de aço inoxidável, esferas de óxido de zircônio e esferas de titânio.

Normalmente, o tamanho dos grânulos
20 utilizados na reação está na faixa de cerca de 0,5 mm a 10 mm.

De preferência, o tamanho dos grânulos está na faixa de cerca de 0,5 mm a cerca de 2 mm.

A proporção de grânulos utilizados na reação é
25 de 250g a 1000g por mol do composto da fórmula [I].

De acordo com a presente invenção a forma dos grânulos é selecionada do grupo que consiste de forma esférica, oval, oblonga e redonda.

De acordo com a modalidade preferida da presente invenção os grânulos esféricos são utilizados na reação.

De acordo com outro aspecto da presente invenção é apresentado um sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

Referindo-se a Figura 1, um sistema 100 para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil é descrito. O sistema 100 inclui um reator 102, uma bomba 104 e um dispositivo de trituração 106. O reator 102 inclui um meio de entrada 108, um meio de saída 110, um meio de agitador 112, um meio de resfriamento 114, um meio de medição de temperatura e um meio de indicação 116 e um medidor de pressão 118.

O meio de entrada 108 é adaptado para facilitar a entrada de reagentes, tais como acetonitrila, KF ativado, cloreto de orto-clorobenzil e tiofosgênio no reator 102. O meio de saída 110 é adaptado para facilitar a saída do produto final para fora do reator 102. O meio de agitador 112 é adaptado para misturar os reagentes contidos no interior do reator 102. Em uma modalidade da presente invenção, o meio de agitador 112 pode incluir um par de turbinas de disco configurado nele para melhor mistura e agitação dos reagentes. O meio de resfriamento 114 é adaptado para prevenir o superaquecimento dos reagentes

durante a operação de agitação e mistura. O meio de resfriamento 114 utiliza fluxo de água de refrigeração para absorver o calor gerado e evitando o superaquecimento dos reagentes durante a operação de agitação e mistura. O meio de resfriamento 114 inclui uma entrada de água de resfriamento 120 e uma saída de água de resfriamento 122. A medição de temperatura e meios de indicação 116 são adaptados para medir e indicar a temperatura da mistura resultante dos reagentes contidos no interior do reator 102. O manômetro 118 é adaptado para medir a pressão gerada no interior do reator 102.

A bomba 104 é adaptada para mover a mistura resultante contida dentro do reator 102 ao dispositivo de trituração 106. O fluxo da mistura resultante do reator 102 à bomba 104 pode ser regulado por uma primeira válvula 124. Em uma modalidade da presente invenção, a bomba 104 é uma bomba de engrenagens. No entanto, a invenção não se limita a um determinado tipo de bomba utilizada. Além disso, o fluxo da mistura resultante da bomba 104 ao dispositivo de trituração 106 pode ser regulado por uma segunda válvula 126. Além disso, a pressão da mistura resultante da bomba 104 ao dispositivo de trituração 106 pode ser medido por um segundo medidor de pressão 128.

O dispositivo de trituração 106 é adaptado para pulverização da mistura resultante movida da bomba de engrenagem 104. Em uma modalidade da presente invenção, o dispositivo de trituração 106 é um moinho de grânulos. O

moinho de grânulos 106 poderá incluir uma pluralidade de grânulos para pulverizar a mistura resultante movida da bomba 104. Além disso, a mistura pulverizada a partir da mistura de trituração 106 entra no reator 102 para outra mistura no reator 102. O fluxo da mistura pulverizada do dispositivo de trituração 106 ao reator 102 pode ser regulado pela terceira válvula 130. Além disso, a temperatura da mistura pulverizada do dispositivo de trituração 106 ao reator 102 pode ser medida por uma segunda medição de temperatura e meios de indicação 132.

Além disso, o produto final formado após a mistura subsequente no reator 102 é existente através dos meios de saída 110 do reator 102.

De acordo com a presente invenção observa-se que o uso de grânulos menores com tamanho de diâmetro na faixa de cerca de 0,5 a 2mm resulta na conversão superior a 98%. Embora o uso de esferogel de tamanho maior ou esferas metálicas resultam em menor taxa de conversão.

Assim, de acordo com a modalidade preferida da presente invenção as esferas metálicas ou de vidro com menor tamanho são utilizadas na reação. Estas esferas de menor tamanho causam redução do tamanho das partículas sólidas e, assim, aumentam a superfície das partículas. Isso ajuda na mistura adequada dos reagentes sólidos-líquidos e aumenta a disponibilidade de fluoreto de potássio anidro em solventes polares, que por sua vez resultam em alta produtividade do

produto intermediário e produto final em condições de reação moderada.

Além disso, nas reações de fluoração que envolvem o uso de tiofosgênio e fluoreto de potássio e KHF_2 , a temperatura é um parâmetro crítico para determinar o rendimento da reação e também é necessária para manter a temperatura de reação a um nível moderado de modo que tiofosgênio não se decompõe em temperatura elevada.

A invenção será agora descrita em relação aos seguintes exemplos, que não se limitam à invenção de forma alguma e apenas exemplificam a invenção.

Exemplo 1

Acetonitrila anidra (2,0 litros), fluoreto de potássio ativado (6,0 mol), bifluoreto de potássio (0,3 mol) e cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a -15°C . Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetada ao longo de um período de cerca de 2 horas. A mistura da reação foi então agitada por duas horas e temperatura da mistura foi elevada a 0°C . A mistura de reação foi novamente agitada por duas horas e a temperatura foi elevada a 30°C seguido por manter a mistura por 2 horas. Tiofosgênio 0,2 mol foi injetado na mistura de reação e temperatura da mistura foi elevado para 80°C e mantida por 2 horas a 80°C , que foi então resfriada a 30°C . Além disso, o

tiofosgênio (0,2 mol) foi injetado e a temperatura de reação foi aumentada para 80°C. Após 10 horas, apenas uma conversão de 1% foi observada. Mesmo com outra manutenção durante várias horas nenhuma outra conversão foi observada.

5

Exemplo 2

Acetonitrila anidra (2,0 litros), fluoreto de tetrametilamônio (3,04 moles), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) foram acusados em um reator de vidro com um agitador vertical central e um condensador vertical para obter uma massa
10 de reação que foi resfriada a -40°C. Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,0 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado ao longo de um período de cerca de 2 horas. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a temperatura da mistura foi elevada a 0°C seguida por agitação da mistura de reação por 2 horas. A
15 temperatura da mistura foi então aumentada para 30°C e a mistura foi mantida por 2 horas. Para esta mistura de reação, o tiofosgênio (0,2 mol) foi injetado e a temperatura foi elevada para 80°C. A mistura foi mantida por 2 horas a 80°C e, em seguida, resfriada a 30°C. Além disso, 0,2 mol de tiofosgênio foi
20 injetado e a temperatura da mistura foi elevada para 80°C. Após 10 horas de conversão apenas 2% foi observada. Mesmo com outra manutenção durante várias horas nenhuma outra conversão foi observada.

Exemplo 3

25

Acetonitrila anidra (2,0 litros), cloreto de fluoreto de potássio ativado (6,0 mol), bifluoreto de potássio (0,3

mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e fluoreto de benziltrimetilamônio (0,2 mol) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical. O processo indicado no Exemplo 1 foi repetido. Após 10 horas apenas 1% de conversão foi observada. Mesmo com outra manutenção durante 5 várias horas nenhuma conversão adicional foi observada.

Exemplo 4

Acetonitrila anidra (2,0 litros), fluoreto de tetrametilamônio (3,04 moles), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e fluoreto de benziltrimetilamônio (0,2 mol) foram 10 carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical. O processo indicado no Exemplo 1 foi repetido. Após 10 horas apenas 1% de conversão foi observada. Mesmo com outra manutenção durante várias horas nenhuma conversão 15 adicional foi observada.

Exemplo 5

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF₂ (0,3 mol) e cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) 250g de esferogel com 2mm de diâmetro foram carregados em 20 um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a -15°C. Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado ao longo de um período de cerca de 2 horas. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a 25 temperatura da mistura foi elevada a 0°C. Em seguida, a mistura de reação foi agitada por 2 horas. A temperatura da mistura foi

então aumentada para 30°C e a mistura foi mantida por 2 horas. Para isso, o tiofosgênio (0,2 mol) foi injetado na mistura de reação. A temperatura da mistura foi então aumentada para 80°C. Nessa mistura a temperatura foi mantida por 2 horas e
5 após resfriada a 30°C. Novamente 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado à mistura acima e a temperatura da mistura foi elevada para 80°C. Após 10 horas 80% de conversão foi observada. Com outra manutenção durante 4 horas nenhuma conversão adicional foi observada. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi
10 isolado a partir da mistura que foi purificada por destilação e submetida à clorinólise em Diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado, a reação de
15 cloreto trifluorometilsulfenil finalmente rendeu. Rendimento: 96%.

Exemplo 6

O processo do exemplo 5 foi repetido, exceto que a quantidade de esferogel utilizada, foi alterada para 600 gm
20 para obter cloreto trifluorometilsulfenil. Rendimento: 96%.

Exemplo 7

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 500g de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro
25 com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a 0°C. Para isso, o

tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado durante 2 horas. A mistura da reação foi então agitada por duas horas e temperatura da mistura foi elevada a 10°C. Então a mistura de reação foi agitada por 2 horas e a temperatura foi elevada a 30°C. Esta mistura foi mantida por 2 horas. O tiofosgênio (0,2 mol) foi injetado na mistura de reação e a temperatura foi elevada para 80°C. Esta mistura é mantida por 2 horas a 80°C e, em seguida, resfriada a 30°C. Para esta mistura, o tiofosgênio (0,2 mol) foi injetado e a temperatura da mistura foi elevada para 80°C. A mistura foi mantida à temperatura de até GLC indicar ausência de materiais iniciais. O sulfureto orto-clorobenzil trifluorometil foi então isolado da mistura e purificado por destilação, que é então submetido à clorínólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 96%.

Exemplo 8

O processo do exemplo 7 foi repetido, exceto que as esferas SS-316 ou SS-304 são utilizadas em vez de esferogel. Rendimento: 96%.

Exemplo 9

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 500gm de esferas SS-316 (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de

vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a 60°C. Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado durante 2 horas. A mistura da reação foi
5 então agitada por 2 horas. O tiofosgênio 0,2 mol foi injetado na mistura de reação, que é mantida por 2 horas a 60°C. Além disso, o tiofosgênio 0,2 mol foi injetado e a reação foi mantida a 60°C. A mistura foi mantida nesta temperatura até o GLC indicar ausência de materiais iniciais. O sulfureto orto-
10 clorobenzil trifluorometil foi então isolado da mistura de reação e purificado por destilação (ponto de ebulição 72°C/2mm, 77°C/5mm, 102°C/22mm, o produto é confirmado pela massa GC), que foi então submetido à clorinólise em diclorometano, pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação
15 foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 96%.

Exemplo 10

20 Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF₂ (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esfera de óxido de zircônio (1-2mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical.

25 O processo do exemplo 7 foi repetido para obter cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 96%.

Exemplo 11

Diclorometano anidro (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 500gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a 0°C. Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de diclorometano foi injetado durante 2 horas. A mistura da reação foi então agitada por 2 horas e temperatura foi elevada a 10°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a temperatura foi elevada a 30°C. Esta mistura foi mantida por 2 horas. Para esta mistura 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a temperatura foi elevada para 40°C. A mistura foi mantida a 40°C por 2 horas e, em seguida, resfriada a 30°C. Para isso, novamente 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a temperatura foi elevada para 40°C. Nessa mistura de temperatura foi mantida por várias horas. GLC indicou 24% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido novamente à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 12

Sulfolano anidro (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF_2 (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. O processo do exemplo 10 foi repetido. Rendimento: >96%.

Exemplo 13

Sulfolano anidro (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF_2 (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferas SS-316 ou SS-304 (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi mantida a 30°C. Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de Sulfolano como solvente foi adicionado durante 4 horas. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a temperatura da mistura foi elevada a 60°C. Em seguida, a mistura de reação foi agitada por 2 horas. Para esta mistura 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a temperatura foi elevada para 65°C. A mistura foi mantida por 2 horas a 65°C. Além disso, 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a mistura de reação foi mantida a esta temperatura até que o GLC indicou conversão para > 98%. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido novamente à clorínólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em 0 a 2°C. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e

terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 96%.

Exemplo 14

5 Diclorometano anidro (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF_2 (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi
10 resfriada a 0°C . Para isso, o tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de diclorometano foi adicionado durante 4 horas. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a temperatura foi elevada para 10°C . Para esta mistura de reação 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a temperatura foi elevada para 45°C . A
15 mistura foi mantida por 2 horas a 45°C e, em seguida, resfriada a 30°C . Para isso, 0,4 mol do tiofosgênio foi injetado e a temperatura da mistura foi elevada para 45°C . A mistura foi mantida a esta temperatura por várias horas. GLC indicou 30% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi
20 isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido novamente à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação
25 obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: $>96\%$.

Exemplo 15

A seguir são carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical:

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF_2 (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol), 600gm esferogel (2-3mm diâmetro), tiofosgênio (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila como solvente, é adicionado mais de 4 horas a 30°C. A mistura de reação é agitada por 2 horas e a temperatura é elevada para 50°C, 0,2 mol de tiofosgênio é injetado na mistura de reação, durante 2 horas, mantida a 50°C por 2 horas. 0,2 mol de tiofosgênio é injetado durante 2 horas e elevação da temperatura a 65°C e mantida. GLC indicou conversão para ser >96%. Sulfureto orto-clorobenzil trifluorometil é isolado e purificado por destilação e submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em 0 a 5°C, a reação foi seguida por GLC e terminou quando o desaparecimento de material inicial é observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 16

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), KHF_2 (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para isso, o tiofosgênio (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado durante 4 horas a 60°C. A

mistura de reação foi agitada por 2 horas. Em seguida, 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado na mistura de reação durante 2 horas e a mistura foi mantida a 60°C por 2 horas. Para isso, 0,2mol de tiofosgênio foi injetado durante 2 horas e a temperatura da
5 mistura foi elevada a 65°C. A mistura foi mantida a 65°C. GLC indicou >96% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido à clorinólise em Diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixas temperaturas. A reação
10 foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 17

15 Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical.

O processo do exemplo 16 foi repetido.

20 Rendimento: >96%.

Exemplo 18

Acetonitrila anidra (2,0 litros), NaF ativado (6,0 mol), KHF₂ (0,3 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 600gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em
25 um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para isso, o tiofosgênio (1,2 mol) em 300

ml de acetonitrila foi acrescentado por 4 horas a 60°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e depois 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado na mistura de reação durante 2 horas. A mistura foi mantida a 60°C por 2 horas. Para isso, 0,2mol de tiofosgênio foi injetado durante 2 horas e a temperatura da mistura foi elevada a 65°C. A mistura foi mantida nesta temperatura por várias horas. GLC indicou 15% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 19

O processo de exemplo 9 foi repetido, exceto aquele solvente de acetonitrila com 0,3% de umidade foi utilizado em vez de acetonitrila anidra.

A conversão foi constatada para ser 75%. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado e purificado por destilação que foi submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento:>96%.

Exemplo 20

O processo de exemplo 9 foi repetido, exceto aquele solvente de acetonitrila com 1% de umidade foi utilizado em vez de acetonitrila anidra.

5 A conversão foi constatada para ser 30%.
Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado e purificado por destilação que foi submetido à clorínólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia
10 gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 21

Acetonitrila anidra (2,0 litros), cloreto de orto-
15 clorobenzil (1,0 mol) e KF (6 mol) e KHF₂ (0,3 mol) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Este reator foi conectado ao moinho de grânulo pela bomba de pasta e a descarga do moinho de grânulo estava conectado de volta para o reator. (Fig. 1).

20 A massa de reação foi agitada e aquecida a 55°C. Com a ajuda da bomba de pasta, a massa foi bombeada para o moinho de grânulo e a circulação foi iniciada. Para isso, tiofosgênio (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado durante 4 horas. A mistura de reação foi agitada por 2 horas e a
25 temperatura foi mantida a 60°C. Tiofosgênio 0,2 mol foi injetado na mistura de reação a 60°C. A temperatura foi então elevada

para 65°C e a mistura foi mantida por 2 horas a 65°C. A mistura foi então resfriada a 60°C. Para isso, 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a mistura de reação foi mantida a esta temperatura até que o GLC indicou a ausência de material inicial. Sulfureto orto-clorobenzil trifluorometil foi então isolado da mistura e purificado por destilação e submetido à clorínólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em -5 a 0°C. A reação foi seguida por GLC e terminou quando o desaparecimento de material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil.

10 Rendimento: 96%.

Exemplo 22

Acetonitrila anidra (2,0 litros), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e KF (3,5 mol) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical.

15 O processo do exemplo 21 foi repetido. Rendimento: 96%.

Exemplo 23

Tetracloroeto de carbono anidro (CTC) (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 500gm de esferogel (2-3mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi mantida a 30°C. Para isso, tiofosgênio (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado durante 2 horas. A mistura da reação foi agitada por 2 horas e a temperatura foi elevada a

20 40°C. Para essa mistura de reação 0,2 mol de tiofosgênio foi injetado e a temperatura da mistura foi elevada a 60°C. Esta

mistura foi mantida por várias horas. GLC indicou 25% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado e purificado por destilação que foi submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em
5 baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 24

10 Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) e 923gm de esfera de SS (2mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para isso, 1,2 de tiofosgênio em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado durante 4 horas a
15 60°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas. GLC indicou 99% de conversão. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado a partir da mistura e purificado por destilação que foi submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por
20 cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento:>96%.

Exemplo 25

O processo do exemplo 24 foi repetido, exceto
25 que a quantidade das esferas SS-304 ou SS-316 utilizadas foi 700gm em vez de 923gm.

Exemplo 26

O processo do exemplo 24 foi repetido, exceto que a quantidade das esferas SS utilizadas foi 600gm em vez de 923gm.

Exemplo 27

5 Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol) e cloreto de orto-clorobenzil (1,0 mol) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical para obter uma massa de reação que foi resfriada a 60°C. Para esta mistura de reação, tiofosgênio refrigerado (1,2 mol) em 300 ml de acetonitrila foi injetado
10 durante 2 horas. A mistura da reação foi então agitada por 2 horas. A conversão foi constatada para ser negligível. Para isso, adicionou 500gm de esfera SS e a massa foi agitada por 2 horas a 60°C. A conversão GLC foi constatada para ser 30%.
15 Tiofosgênio (0,2 mol) foi então injetado e a mistura de reação foi mantida a 60°C. A mistura foi mantida na mesma temperatura durante 2 horas. GLC indicou 45% de conversão. Com outra manutenção nenhuma outra conversão foi observada. Sulfureto de orto-clorobenzil trifluorometil foi isolado e purificado por destilação
20 que foi submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás de cloro em baixa temperatura. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >96%.

Exemplo 28

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), 4-clorometil metil dioxi benzeno (1,0 mol) e 600gm de esferas de SS (2mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para esta
5 mistura 1,2 mol de tiofosgênio em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado durante 4 horas a 60°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas. GLC indicou 70% de conversão. O produto Sulfureto de 3,4-dioxi metil benzil trifluorometil foi isolado e purificado por destilação. O produto foi confirmado pela massa GC. O
10 produto foi então submetido à clorínólise em diclorometano pela passagem de gás cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 90%.

15 **Exemplo 29**

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado (6,0 mol), 1-clorometil naftaleno (1,0 mol) e 600gm de esferas de SS (2mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para essa mistura 1,2
20 mol de tiofosgênio em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado durante 4 horas a 60°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas. GLC indicou 65% de conversão. Produto Sulfureto de 1-metilnaftaleno metil trifluorometil foi confirmado pela Massa GC. O produto foi então submetido à clorínólise em diclorometano pela
25 passagem de gás cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o

desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >80%.

Exemplo 30

Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado
5 (10,0 mol), Bis-2,4-clorometil tolueno e tri 2,4,6-clorometil
tolueno na proporção glc de 90:10 (1,0 mol), e 800gm de esferas
de SS (2mm de diâmetro) foram carregados em um reator de vidro com um
agitador central vertical e um condensador vertical. Para isso 3,0 mol
de tiofosgênio em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado
10 durante 4 horas a 60°C. A mistura de reação foi agitada por 2 horas.
GLC indicou 65% de conversão. Os produtos especialmente, tolueno,
sulfureto de bis-2,4-metil trifluorometil e tolueno, sulfureto de tris-2,4,6-metil
trifluorometil foram confirmados por Massa GC. O produto foi
então submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem
15 de gás de cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por
cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do
material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do
cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: 70%.

Exemplo 31

20 Acetonitrila anidra (2,0 litros), KF ativado
(10,0 mol), Bis-9,10-clorometil antraceno (1,0 mol) e 800gm de
esferas de SS (2mm de diâmetro) foram carregados em um reator
de vidro com um agitador central vertical e um condensador vertical. Para
isso, tiofosgênio (2,5 mol) em 300 ml de acetonitrila foi acrescentado
25 durante 4 horas a 66°C. A mistura de reação foi agitada por 2
horas. GLC indicou 65% de conversão. O produto antraceno,

sulfureto de bis-9,10-metil trifluorometil foi confirmado pela Massa GC. O produto foi então submetido à clorinólise em diclorometano pela passagem de gás cloro em baixas temperaturas. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa GLC e terminou quando o desaparecimento do material inicial foi observado. A reação obteve rendimento do cloreto de trifluorometilsulfenil. Rendimento: >70%.

Exemplo 32

O processo do exemplo 9 foi repetido, exceto aquele 6 mol NaF por mole foi utilizado em vez de 6 mol por mol. Nenhuma conversão foi observada.

Efeito do solvente e condições de temperatura na conversão:

Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1:

Sr. N°	Exemplo N°.	Solvente	KF m/m	Quantidade de esfera SS ou esferogel	Temp. °C	Conversão
1	24	Acetonitrila (2,3lit)	6	923gm (esfera SS)	60	99%
2	25	Acetonitrila (1,7lit)	4.5	700gm (esfera SS)	60	99%
3	26	Acetonitrila (1,4lit)	3.6	600gm (esfera SS)	60	95%
4	5	Acetonitrila (2,3lit)	6	250gm (esfera SS)	-15 a 60	80%
5	9	Acetonitrila	6	500gm (esfera SS)	60	96%
7	13	Sulfolano	6	600gm (esfera SS)	30	98%
6	11	Diclorometano	6	500gm (esferogel)	60	24%
8	23	Tetra cloreto de carbono	6	600gm (esferogel)	30	25%

Efeito da mistura na conversão:

Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2:

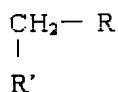
Sr. Nº	Exemplo Nº.	Solvente/mistura	KF m/m	Quantidade de esfera SS	Temp °C	Conversão
1	9	Acetonitrila (2,3lit) /0,05%	6m/m	500gm	60	99%
2	19	Acetonitrila (2,3lit) /0,3%	6m/m	500gm	60	75%
3	20	Acetonitrila (2,3lit) /1%	6m/m	500gm	60	30%

5 Embora a ênfase considerável foi colocada
aqui sobre as etapas específicas do processo preferido, isso será
apreciado em que muitas etapas podem ser feitas e que muitas
mudanças podem ser realizadas nas etapas preferenciais, sem
afastar os princípios da invenção. Estas e outras alterações nas
10 etapas preferidas da invenção serão evidentes para aqueles
versados na técnica da descrição aqui, pelo que deve ser
claramente entendido que o assunto exposto descritivo deve ser
interpretado apenas como ilustrativo da invenção e não como
uma limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil; caracterizado por:

a. reagir um composto de fórmula [I]



[I]

onde R representa um grupo aromático, com ou sem substituintes; e R' representa um halogênio, com pelo menos um composto de flúor e tiofosgênio em um solvente para obter uma massa de reação;

b. pulverizar a massa de reação, com a ajuda de grânulos para obter uma mistura que contém derivados do benzeno trifluorometil tiometil;

c. isolar o derivado de benzeno trifluorometil tiometil da mistura;

d. destilar o derivado de benzeno trifluorometil tiometil para obter um derivado de benzeno trifluorometil tiometil purificado;

e. dissolver os derivados de benzeno trifluorometil tiometil purificado em um solvente selecionado do grupo que consiste de diclorometano, tolueno, Benzeno, dicloroetano, benzeno mono-cloro, cloreto de tetra de carbono, benzeno orto-dicloro e benzeno tri cloro; e

f.clivagem de derivado de benzeno trifluorometil tiometil por clorínólise seletiva pela passagem de gás de cloro em uma temperatura na faixa de cerca de -10 a cerca de 30°C para obter cloreto de perfluoroalquil sulfenil.

2. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo aromático é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e aromáticos heterocíclicos.

3. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto aromático é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de benzeno, tolueno, o, p, m-xileno, benzofenona, benzofenona substituída, acetofenona, acetofenona substituída, tri-metilbenzeno, tetra-metilbenzeno e penta-metilbenzeno.

4. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o aromático heterocíclico é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de furano, piridina, pirazina, imidazol, pirazol, oxazol e tiofeno.

5. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o aromático policíclico é pelo

menos um selecionado do grupo que consiste de naftaleno, antraceno e fenantreno.

6. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o halogeno é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de flúor, cloro, bromo e iodo.

7. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto da fórmula 1 é selecionado do grupo que consiste de cloreto de orto-clorobenzil, 4-clorometil-metil dioxi benzeno, 1-clorometil naftaleno, bis-2,4-clorometil tolueno e tris 2,4,6-clorometil tolueno e bis-9,10-clorometil-antraceno.

8. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de flúor é selecionado do grupo que consiste de fluoreto de potássio, bifluoreto de potássio, fluoreto de sódio, e fluoreto de tetrametilamônio e fluoreto de benziltrimetilamônio.

9. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente utilizado na etapa (a) é selecionado do grupo que consiste de acetonitrila, diclorometano, sulfolano e cloreto de tetra carbono.

10. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que o solvente utilizado na etapa (a) é acetonitrila.

11. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o derivado de benzeno trifluorometil tiometil é selecionado do grupo que consiste de sulfureto de orto-clorobenzil trifluormetil, sulfureto de 3,4-dioxi metil benzil trifluorometil, sulfureto 1-naftaleno metil trifluorometil, sulfureto de tolueno-bis-2,4-trifluormetil, sulfureto de tolueno-tris-2,4,6-metil trifluorometil e sulfureto de antraceno-bis-9,10-metil trifluormetil.

12. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente utilizado na etapa (a) é diclorometano.

13. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a clivagem de derivado de benzeno trifluorometil tiometil é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de -5 a 10°C.

14. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o cloreto perfluoroalquil sulfenil é cloreto de trifluorometilsulfenil.

15. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que o cloreto perfluoroalquil sulfenil é superior a 96%.

16. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os grânulos são selecionados do grupo que consiste de esferas de vidro, grânulos de areia, esferas de aço inoxidável, esferas de titânio e esferas óxido de zircônio.

17. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho dos grânulos é na faixa de cerca de 0,5 mm para cerca de 10 mm.

18. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho dos grânulos é na faixa de cerca de 0,5 mm para cerca de 3 mm.

19. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção dos grânulos utilizados na reação é 0,25 kg a 1kg por mol do composto da fórmula [I].

20. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as formas dos grânulos é selecionada do grupo que consiste de forma esférica, oval e redonda.

21. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção dos compostos de flúor utilizados é cerca de 3,6 mol por mol do composto da fórmula [I].

22. Processo para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção de tiofosfênio é cerca de 2,0 mol por mol do composto da fórmula [I].

23. Sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, caracterizado pelo fato de consistir de:

- a. um reator que consiste de:
 - i. um meio de entrada para facilitar a entrada dos reagentes no reator;
 - ii. um meio de saída para facilitar a saída do produto final para fora do reator;
 - iii. um meio de agitador para misturar os reagentes contidos no interior do reator;
 - iv. um meio de resfriamento para prevenção de superaquecimento dos reagentes;
 - v. uma medição de temperatura, indicando meios para medir e indicar a temperatura da mistura resultante dos reagentes contidos no interior do reator,
 - vi. um manômetro para medir a pressão gerada no interior do reator;

b. uma bomba para movimentar a mistura resultante contida dentro do reator; e

c. um dispositivo de trituração para pulverização da mistura resultante retirada da bomba de engrenagem,

em que a mistura referida pulverizada entra no reator para continuar sua mistura; e

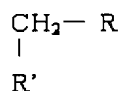
em que o produto final referido formado após a mistura subsequente é existida através dos meios de saída do reator.

24. Sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de trituração é um moinho de esferas, moinho de grânulos, o referido moinho de grânulos que consiste de uma pluralidade de grânulos adaptados para pulverizar a referida mistura resultante movida da bomba.

RESUMO

Patente de Invenção para “**PROCESSO E SISTEMA PARA PREPARAÇÃO DE CLORETO DE PERFLUOROALQUIL SULFENIL**”

5 A presente invenção refere-se a um processo e sistema para a preparação de cloreto de perfluoroalquil sulfenil; o processo referido consiste de i) reagir um composto da fórmula [I]



10 [I]

onde R representa um grupo aromático com ou sem substituintes; e R representa um halogênio selecionado no grupo que consiste de flúor, cloro, bromo e iodo, com pelo menos um composto de fluoreto selecionado do grupo que
15 consiste de fluoreto de potássio, bifluoreto de potássio, fluoreto de sódio, fluoreto de tetrametilamônio e fluoreto de benziltrimetilamônio e tiofosgênio em um solvente selecionado do grupo que consiste de acetonitrila, diclorometano, cloreto de tetra sulfolano e de carbono para obter uma massa de reação; ii)
20 a pulverização da massa de reação, com a ajuda dos grânulos selecionados do grupo que consiste de esferas de vidro, grânulos de areia, esferas de aço inoxidável, esferas de titânio e esferas de óxido de zircônio para obter uma mistura que contém derivados de benzeno trifluorometil tiometil; iii) isolar os
25 derivados de benzeno trifluorometil tiometil da mistura; iv)

destilar os derivados de benzeno trifluorometil tiometil para obter derivados de benzeno trifluorometil tiometil purificado; v) dissolver os derivados de benzeno trifluorometil tiometil em um solvente selecionado do grupo que consiste de diclorometano, tolueno, benzeno, dicloroetano, benzeno mono-cloro, cloreto de tetra de carbono, benzeno orto-dicloro e benzeno tri cloro; e vi) clivar os derivados de benzeno trifluorometil tiometil por clorinólise seletiva pela passagem de gás de cloro em uma temperatura na faixa de cerca de -10 a cerca de 30°C para obter cloreto de perfluoroalquil sulfenil .