NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 167023

(51) Int. Cl.[5] C 07 C 19/08, 17/22, 17/24

(83)

(21) Patentsøknad nr. 882872
(22) Inngivelsesdag 28.06.88
(24) Løpedag 28.06.88
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. ---

(85) Videreføringsdag ---
(41) Alment tilgjengelig fra 11.01.89
(44) Utlegningsdag 17.06.91

(71)(73) Søker/Patenthaver ATOCHEM,
4 & 8 Cours Michelet,
La Défense 10,
F-92800 Puteaux,
FR

(72) Oppfinner GILLES DRIVON, Saint-Martin en Haut,
PIERRE DURUAL, Vernaison,
BERNARD GURTNER, Grenoble,
ANDRÉ LANTZ, Vernaison,
FR

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 10.07.87, FR, nr 8709870.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **SYNTESE AV PERFLUORALKYLBROMIDER.**

(57) Sammendrag En fremgangsmåte for fremstilling av perfluoralkylbromider består i å omsette gassformig hydrogenbromid med et perfluoralkansulfonylklorid i nærvær av en katalysator bestående av et tertiært amin eller fosfin eller et kvaternært ammonium- eller fosfoniumsalt ved en temperatur mellom 80 og 200°C.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår perhalogenerte alifatiske hydrokarboner og har mere spesielt som gjenstand fremstilling av perfluoralkylbromider eller bromperfluoralkaner R_F-Br, idet R_F angir en perfluoralkylrest C_nF_{2n+1}, av lineær eller forgrenet type inneholdende 1-20 karbonatomer.

Disse kjente forbindelser benyttes på tallrike områder, spesielt i medisinen som radiopaquemidler (røntgenkontrastmidler), eller som oksygentransportører ved bloderstatningsmidler. En forbindelse som helt spesielt er studert på dette området er n.perfluoroktylbromid $C_8F_{17}Br$.

Blant de kjente metoder for å fremstille disse forbindelser skal spesielt nevnes:

- innvirkning av brom på en forbindelse R_F-SF_5 ved 500°C i nærvær av nikkel (US-PS 3 546 024);
- fotosyntese i gassfase av en blanding av hydrogeno-1-perfluoralkan og BrCl eller BrF (Adcock et al., "Chem. Abstr." 100: 34092 e);
- innvirkning av brom på forbindelsen R_F-I i nærvær av en radikalinitiator som AIBN (JP-søknad Kokai 85-184033);
- fotobromering av de samme iodforbindelser ved bestråling med UV (Huang et al., Huaxue Xuebao 1984, 42(10) 1106-8, resumert i "Chem. Abstr." 102 : 78312 x).

De små utbytter man oppnår og/eller den langsomme kinetikk ved disse metoder gjør at de ikke tillater økonomisk fremstilling av perfluoralkylbromider i industriell målestokk. Sett i lys av viktigheten av disse forbindelser på det medisinske område er det av meget stor interesse å kunne fremstille forbindelsene til lavest mulige omkostninger.

Det er nu funnet en teknikk som tillater i ett trinn og med utmerket utbytte og god selektivitet å fremstille perfluoralkylbromidet fra de tilsvarende perfluoralkansulfonylklorider R_F-SO_2Cl. I forholdet til de eksisterende metoder tilsvarer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen følgende reaksjonsskjema,

$R_F-SO_2Cl + HBr \xrightarrow{cata/\Delta} R_FBr + SO_2 + HCl$

og denne metode gir tallrike fordeler, nemlig:

- enkel teknologi: anvendelse av klassiske materialer (omrørt reaktor, moderat temperatur, atmosfærisk trykk og så videre);
- rask kinetikk der en forhøyet produktivitet kan oppnås på ca. 0,5 mol/time/l reaktor;
- utførelsessikkerhet; samtidig fjerning og kontroll av saltsyre og svovelsyreanhydrid.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen karakteriseres ved at den består i å omsette gassformig hydrogenbromid med et perfluoralkansulfonylklorid i nærvær av en katalysator bestående av et tertiært amin eller fosfin eller et kvaternært ammonium- eller fosfoniumsalt ved en temperatur mellom 80 og 200°C.

Fortrinnsvis ligger temperaturen mellom 90 og 150°C. Den optimale temperatur avhenger av antallet karbonatomer i sulfokloridet som benyttes samt dettes renhet. For sulfokloridet $C_8F_{17}SO_2Cl$ i nydestillert form er den ca. 120 til 140°C og for $C_6F_{13}SO_2Cl$ ca. 90 til 120°C.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres fortrinnsvis ved atmosfærisk trykk men man går ikke utenfor oppfinnelsens ramme hvis man arbeider ved et lett over- eller undertrykk. Man kan arbeide i en reaktor utstyrt med klassiske innretninger for røring, oppvarming og innføring av gass og koblet til kjøleanordninger forbundet med en innretning for oppfangig av ikke-omsatte produkter som HCl, CO_2 og HBr.

Mengden katalysator som benyttes kan variere innen vide grenser men ligger generelt innen 0,1 og 5 mol/100 mol perfluoralkan-sulfonylklorid og ligger fortrinnsvis mellom 1 og 2 mol/100. Som eksempler på katalysatorer som kan benyttes

ifølge oppfinnelsen skal nevnes metyldioktylamin, trifenylfosfin og mere spesielt tetrabutylammoniumbromid, metyltrioktylammoniumklorid, dimetyldioktylammoniumklorid og tetrabutylfosfoniumbromid.

Selv om man kan arbeide i et oppløsningsmiddel som er inert vis-å-vis hydrogenbromid foretrekker man å arbeide i fravær av oppløsningsmiddel ut fra det at den valgte temperatur for reaksjonen er tilstrekkelig for å flytendegjøre reaksjonsmediet.

Tilførselshastigheten for gassformig hydrogenbromid som tilføres til reaksjonsblandingen bestående av perfluoralkansulfonylklorid, fortrinnsvis nydestillert, og katalysatoren, bragt til egnet temperatur, kan variere innen vide grenser. En høy hastighet favoriserer produktiviteten mens en lavere hastighet favoriserer utbyttet i forhold til tilført HBr. Uten at dette skal være noen begrensning for oppfinnelsens område er en tilførselsmengde pr. time for hydrogenbromid i størrelsesorden 0,1 til 0,5 mol/mol perfluoralkansulfonylklorid det mest foretrukne. Uansett valgt hastighet ansees reaksjonen som avsluttet når det ikke lenger er mulig å registrere utvikling av SO_2 eller HCl.

Eksempel 1

Til en reaktor på 250 ml, utstyrt med rotasjonsrøreverk (ca. 500 omdr./minutt), en temperaturfelle, en gassinjektor og en kaldtvannskjøler forbundet med en vasker, bringes 282 g uren perfluoroktansulfonylklorid (renhet 92%, altså 0,5 mol $C_8F_{17}-SO_2Cl$) og 3,2 g tilsvarende 0,01 mol tetrabutylammoniumbromid.

Man bringer blandingen til ca. 125°C og innfører under omrøring i løpet av 4 1/2 time gassformig hydrogenbromid i en mengde av 0,13 mol/time. Doseringen av gassavløpet indikerer en total frisetting på 0,445 mol HCl, 0,11 mol HBr og 0,47 mol CO_2.

Man avgasser deretter reaksjonsmiljøet under nitrogen i løpet av en time og filtrerer så ved omgivelsestemperatur for å fjerne fast supernatant. Man gjenvinner således 250,5 g av en murstensrød væske der gasskromatografisk analyse viser at den inneholder 0,47 mol $C_8F_{17}Br$, altså et utbytte på 94%.

Etter fjerning av restsurhet og destillasjon ved atmosfærisk trykk (kokepunkt = 146°C) oppnår man et produkt med en høy renhet på 99,5%.

Eksempel 2

Man arbeider som i eksempel 1 men erstatter tetrabutylammoniumbromid med 3,4 g eller 0,01 mol tetrabutylfosfoniumbromid.

Man oppnår 250,2 g råprodukt med utbytte 90,7% $C_8F_{17}Br$ som man kan rense som i eksempel 1.

Eksempel 3

Man arbeider som i eksempel 1 men erstatter tetrabutylammoniumbromid med 4 g eller 0,01 mol metyltrioktylammoniumklorid "Aliquat 336" og innfører hydrogenbromid i en mengde av 0,17 mol/time i 5 timer.

Man oppnår 254 g råprodukt inneholdende 0,43 mol $C_8F_{17}Br$, altså et utbytte på 86%.

Eksempel 4

Til en 2 l reaktor utstyrt med mekanisk røreverk, temperaturføler med en gassinjeksjonsanordning og kjøleanordninger settes 1847 g $C_8F_{17}SO_2Cl$ med en gasskromatografisk renhet på 90,5% (det vil 3,22 mol $C_8F_{17}SO_2Cl$) og 22,4 g tetrabutylammoniumbromid.

Man bringer reaksjonsblandinger til ca. 125°C og innfører i løpet av 4 timer vannfri HBr i en mengde av 1 mol l/time.

Etter avgassing i 1 time med nitrogen og fjerning ved filtrering og omgivelsestemperatur av fast materiale gjenvinnes en murstensrød væske i en mengde av 1730 g og med en gasskromatografisk renhet på 88,5%, det vil si 3,07 mol $C8F_{17}Br$ som tilsvarer et utbytte på 95%.

Ved destillasjon under omgivelsestrykk av dette urene reaksjonsprodukt gjenvinnes et produkt med en renhet på >99,5%.

Mengden utviklet gass indikerer en total frigjøring i løpet av reaksjonen av 3,09 mol HCl og 2,90 mol SO_2.

Eksempel 5

Man arbeider som i eksempel 1 men erstatter tetrabutylammoniumbromid med 2,5 g eller 0,01 mol metyldioktylamin.

Man oppnår 256,5 g urent produkt med 61,5% $C_8F_{17}Br$, altså et utbytte på 63%.

Eksempel 6

Hvis man arbeider som i eksempel 1 men erstatter tetrabutylammoniumbromid med 2,6 g eller 0,01 mol trifenylfosfin oppnås 278 g råprodukt med 57% $C_8F_{17}Br$, altså et utbytte på 64%.

Eksempel 7

Til samme apparatur som i eksempel 1 chargeres 251 g nyfremstilt perfluorheksansulfonylklorid med renhet 99,4%, deretter 0,6 mol $C_6F_{13}SO_2Cl$ samt 3,9 g tetrabutylammoniumbromid.

Man bringer reaksjonsblandingen til 120°C og innfører i løpet av 5 timer vannfri HBr i en mengde tilsvarende 0,3 henholdsvis 0,1 mol/time. Temperaturen i reaksjonsmediet stabiliseres hurtig til 95 til 100°C på grunn av tilbakeløpet

av dannet $C_6F_{13}Br$. Mengden av utviklet gass indikerer en samlet frisetting på 0,58 mol HCl, 0,575 mol SO_2 og 0,68 mol HBr.

Etter avgassing under nitrogen i løpet av 1 time og dekantering av katalysatoren gjenvinnes 229 g av en organisk fase inneholdende 96,8% $C_6F_{13}Br$, altså et utbytte på 92,6%.

Patentkrav.

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av perfluoralkylbromider, karakterisert ved at den omfatter å omsette gassformig hydrogenbromid med et perfluoralkansulfonylklorid i nærvær av en katalysator bestående av et tertiært amin eller fosfin eller et kvaternært ammonium- eller fosfoniumsalt ved en temperatur mellom 80 og 200°C.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at man anvender 0,1 til 5 mol katalysator/100 mol perfluoralkansulfonylklorid, fortrinnsvis mellom 1 og 2 mol/100 mol.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at katalysatoren som anvendes er tetrabutylammoniumbromid, metyltrioktylammoniumklorid, dimetyldioktylammoniumklorid eller tetrabutylfosfoniumbromid.

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, karakterisert ved at man arbeider mellom 90 og 150°C.

5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at mengden/time hydrogenbromid som omsettes er i størrelsesorden 0,1 til 0,5 mol/mol perfluoralkan sulfonylklorid.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, karakterisert ved at man går ut fra perfluoroktansulfonylklorid for å oppnå perfluoroktylbromidet.