

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 16170**

---

(54) Procédé pour préparer le fluorure de perfluorosuccinyle à partir d'un fluorure de difluorohalogénoacétyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 55/40, 51/62.

(22) Date de dépôt..... 24 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 26 août 1980, n° 116401/1980.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 5-3-1982.

---

(71) Déposant : ASAHI GLASS COMPANY LTD, (société de droit japonais), résidant au Japon.

(72) Invention de : Masaaki Yamabe, Seiji Munekata, Seisaku Kumai et Isamu Kaneko.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont,  
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

Procédé pour préparer le fluorure de perfluorosuccinyle

La présente invention concerne un procédé pour préparer le fluorure de perfluorosuccinyle qui est utile comme intermédiaire pour la synthèse de divers composés ou  
5 d'un composé à caractéristiques particulières, contenant du fluor. Par exemple, on peut convertir le fluorure de perfluorosuccinyle en dérivés d'acides perfluorodicarboxyliques utiles comme produits de départ pour obtenir des polymères de condensation contenant du fluor ayant une  
10 résistance thermique et une stabilité chimique excellentes, tels que des polyamides et des polyesters par réaction avec un réactif nucléophile. Les fluorures d'éther-acides perfluorocarbonés dérivés du fluorure de succinyle par l'addition d'oxyde d'hexafluoropropylène ou d'oxyde de tétra-  
15 fluoroéthylène peuvent être convertis en éthers perfluorocarbonés utiles comme lubrifiants, solvants et matériaux isolants ayant une résistance thermique, une stabilité chimique et des propriétés isolantes, excellentes. Le fluorure de succinyle peut également être utilisé comme substance de  
20 départ pour des éthers vinyliques perfluorocarbonés utiles comme sources de polymères.

Jusqu'à présent, on savait préparer selon l'art antérieur, le fluorure de perfluorosuccinyle par les procédés suivants :

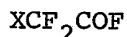
- 25 (1) une fluoration électrochimique du fluorure de succinyle
- (2) une oxydation du perfluorocyclobutène
- (3) une oxydation du 1,4-diiodoperfluorobutane.

Dans lesdits procédés connus, le rendement en fluorure de perfluorosuccinyle en tant que produit désiré, est  
30 faible et lesdits procédés ne sont pas satisfaisants pour une mise en oeuvre industrielle.

Le but de l'invention est de réaliser un procédé pour préparer le fluorure de perfluorosuccinyle de haute pureté, avec un rendement élevé par une opération simple.

35 Les objectifs précités ainsi que d'autres, sont atteints selon l'invention par un procédé de préparation du fluorure de perfluorosuccinyle qui comprend un couplage accompagné de déshalogénéation d'un fluorure de difluorohalo-

géoacétyle ayant la formule :



dans laquelle X représente I, Br ou Cl par réaction avec un agent de fixation d'halogène à une température comprise dans 5 l'intervalle de 100°C à 500°C.

On décrit ci-après de façon détaillée des modes de mise en oeuvre préférés de l'invention.

En conséquence de diverses études entreprises pour pallier les problèmes précités, la demanderesse a trouvé que 10 l'on peut préparer le fluorure de perfluorosuccinyle avec un rendement élevé par un couplage accompagné de déshalogénéation d'un fluorure de difluorohalogénoacétyle comme substance de départ dans des conditions spécifiques.

Dans le procédé de l'invention, le fluorure de 15 difluorohalogénoacétyle est important comme substance de départ.

Le fluorure de perfluorosuccinyle peut être préparé avec un rendement élevé par une réaction en un seul stade utilisant un fluorure de difluoroacétyle. Au contraire, il est difficile 20 à obtenir avec un rendement élevé par les procédés connus. Le fluorure de difluorohalogénoacétyle ( $\text{XCF}_2\text{COF}$ ) utilisé comme substance de départ selon l'invention, peut être préparé par divers procédés selon la nature de X. Par exemple, le fluorure de difluoroiodoacétyle ( $\text{X}=\text{I}$ ) peut être préparé par 25 un procédé dans lequel on fait réagir l'iodure de lithium avec l'oxyde de tétrafluoroéthylène ou par un procédé qui comprend la décomposition de l'intermédiaire obtenu en faisant réagir de l'anhydride sulfurique avec le 1,2-diiodotétrafluoroéthane. Le fluorure de difluorobromoacétyle ( $\text{X}=\text{Br}$ ) peut 30 être préparé par bromation du fluorure de difluoroiidoacétyle ; par réaction d'oléum avec le 1,2-dibromotétrafluoroéthane ; ou par décomposition de l'intermédiaire préparé en faisant réagir l'anhydride sulfurique avec le 1,2-dibromochlorotrifluoroéthane. Le fluorure de difluorochloroacétyle 35 ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) peut être obtenu par des procédés similaires.

Le couplage accompagné de déshalogénéation du procédé de l'invention est de préférence effectué dans des conditions essentiellement anhydres. Dans les conditions anhydres, le couplage accompagné de déshalogénéation se trouve

réalisé en maintenant actif le groupe -COF du fluorure de difluorohalogénoacétyle. Lorsque de l'humidité est présente dans la réaction, le fluorure de difluorohalogénoacétyle utilisé comme substance de départ, subit une hydrolyse, si  
5 bien qu'il se produit une formation d'acide difluorohalogénoacétique ou quelquefois d'acide oxalique en tant que réaction secondaire, et que le rendement en fluorure de perfluorosuccinyle se trouve nettement diminué.

Dans le procédé de l'invention, il est important  
10 de réaliser le couplage accompagné de déshalogénation en présence d'un agent de fixation d'halogène. Lorsqu'on effectue la réaction simplement par chauffage sans l'utilisation d'un agent de fixation d'halogène, il est nécessaire de chauffer à une température considérablement  
15 élevée pour obtenir une conversion élevée, et le rendement en produit désiré est désavantageusement diminué par des réactions de décomposition.

L'agent de fixation d'halogène peut être un métal, tel que le cuivre et l'argent, et un couple de métaux tel  
20 que le zinc-cuivre. Compte tenu de sa manipulation facile, on utilise le cuivre de façon préférée. La quantité de l'agent de fixation d'halogène est déterminée en fonction de la nature de l'agent de fixation et de la nature du fluorure de difluorohalogénoacétyle utilisé dans la réaction.  
25 Lorsqu'on utilise un métal comme agent de fixation d'halogène, la quantité est couramment comprise dans l'intervalle de 0,1 à 10 atomes-grammes, de préférence 0,5 à 8 atomes-grammes par mole du fluorure de difluorohalogénoacétyle, en particulier dans l'intervalle d'au moins 4 atomes-grammes  
30 par rapport au fluorure de difluoroiodoacétyle ou au moins deux atomes-grammes par rapport au fluorure de difluorobromoacétyle.

Il est important d'effectuer le couplage accompagné de déshalogénation à une température située entre  
35 100°C et 500°C dans le cadre de l'invention. Lorsque la température est trop basse, la formation du fluorure de perfluoro-3-oxa-4-penténoyle comme sous-produit est prédominante. Par contre, lorsque la température est trop

élevée, la décomposition devient appréciable. Dans les deux cas, le rendement en produit désiré est désavantageusement faible. Par ailleurs, la pression de réaction n'est pas critique et peut être soit une pression réduite soit une  
5 pression dans l'intervalle de 0 à  $100 \cdot 10^5$  Pa manométriques.

Le système réactionnel pour le couplage accompagné de déshalogénation selon l'invention peut être une réaction discontinue dans laquelle on effectue en même temps l'alimentation en fluorure de difluorohalogénoacétyl et de  
10 l'agent de fixation d'halogène, ou une réaction continue dans laquelle on fait passer le fluorure de difluorohalogénoacétyl gazeux à travers un lit garni de l'agent de fixation d'halogène. Il est préférable d'employer la réaction continue si l'on tient compte de l'efficacité de la réaction.

15 Lorsqu'on emploie le système de réaction continue, il est préférable d'utiliser un lit fluidisé comme lit garni en vue d'une élimination régulière de la chaleur et de la diminution de formation comme produit secondaire, de l'anhydride d'acide perfluorosuccinique. Dans ce système, il  
20 est possible d'atteindre l'état de fluidisation avec le courant de fluorure de difluorohalogénoacétyl seulement. Il est préférable d'envoyer un gaz diluant en vue de rendre la réaction douce. Le gaz diluant peut être un gaz inerte vis-à-vis du fluorure de difluorohalogénoacétyl, de l'agent de  
25 fixation d'halogène et du fluorure de perfluorosuccinyle, par exemple, un gaz inerte tel que l'azote, l'hélium et l'argon. La quantité du gaz diluant est de préférence choisie dans l'intervalle de 0,5 à 100 moles, en particulier 1 à 20 moles pour 1 mole de fluorure de difluorohalogénoacétyl.

30 Conformément au procédé de l'invention, le fluorure de perfluorosuccinyle, utile comme intermédiaire pour divers composés contenant du fluor, peut être obtenu avec un rendement élevé suivant un procédé simple qui consiste en un couplage accompagné d'une déshalogénation d'un fluorure de difluorohalogénoacétyl. Ceci représente un avantage remarquable pour  
35 une opération industrielle.

L'invention sera maintenant illustrée avec plus de détail par certains exemples de préparation qui sont donnés à titre d'illustration seulement, sans

nullement limiter l'invention dans son cadre et son esprit.

EXEMPLE 1

Dans une ampoule de 50 cm<sup>3</sup> réalisée en acier inoxydable, munie d'un manomètre, on introduit 7,6 g (0,12 atome-gramme) d'une poudre de cuivre métal obtenue en traitant du sulfate cuivrique avec du zinc métal et séchage à 200°C sous vide pendant dix heures, et 6,6 g (0,029 mole) de fluorure de difluoriodoacétyle. On purge l'ampoule par de l'azote, puis on chauffe cette ampoule en la plongeant dans un bain d'huile maintenu à 150°C. La pression interne s'élève graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 12,8.10<sup>5</sup>Pa manométriques après environ 10 minutes sous l'effet du chauffage externe et de la chaleur exothermique résultant de la réaction. La pression interne décroît graduellement jusqu'à 10,0.10<sup>5</sup>Pa manométriques après 65 minutes. On retire l'ampoule du bain d'huile et on la refroidit à la température ambiante (22°C). La pression est de 3,0 .10<sup>5</sup>Pa manométriques. Puis, on distille le mélange réactionnel sous pression réduite en recueillant la matière volatile. La chromatographie gazeuse et la spectroscopie de RMN <sup>19</sup>F montre que la matière volatile contient 1,9 g de fluorure de perfluorosuccinyle, 0,7 g de fluorure de perfluoro-3-oxa-4-penténoyle et 0,6 g de fluorure de difluoriodoacétyle n'ayant pas réagi.

25

EXEMPLE 2

Dans une ampoule de 50 cm<sup>3</sup> réalisée en acier inoxydable, munie d'un manomètre, on introduit 12,7 g de poudre de cuivre (passant par un tamis à ouverture de maille de 0,074-0,147 mm) et 18,2 g de fluorure de difluorobromoacétyle (BrCF<sub>2</sub>COF) et on refroidit l'ampoule à - 196°C, et on la dégazifie. Puis, on plonge l'ampoule dans un bain d'huile maintenu à 200°C et on la chauffe pendant 8 heures. Après le chauffage, on recueille à partir de l'ampoule 10,2 g de composés organiques sous pression réduite. La spectroscopie de RMN <sup>19</sup>F montre que la substance recueillie contient 1,87 g de BrCF<sub>2</sub>COF n'ayant pas réagi, 7,41 g de fluorure de perfluorosuccinyle, 0,50 g de fluorure de perfluoro-3-oxa-4-penténoyle et 0,42 g des autres produits.

35

EXEMPLE 3

Dans un tube en quartz ayant un diamètre intérieur de 2,2 cm et une longueur de 50 cm, qui peut être chauffé extérieurement par un four électrique, on introduit une garniture de 63,6 g de poudre de cuivre (passant par un tamis à ouverture de maille de 0,074-0,147 mm). On chauffe le tube de réaction en y faisant passer de l'azote et on maintient le lit garni de cuivre à 250°C. On remplace le gaz envoyé dans le lit garni de cuivre par  $\text{BrCF}_2\text{COF}$ , et on fait passer le débit à 10,9  $\text{cm}^3/\text{mn}$ . Pendant l'opération, on recueille le gaz de sortie du tube de réaction, dans un piège refroidi à - 78°C en obtenant 8,96 g de composés organiques. La spectroscopie de RMN  $^{19}\text{F}$  montre que le produit recueilli dans le piège contient 0,17 g de  $\text{BrCF}_2\text{COF}$  n'ayant pas réagi, 6,06 g de fluorure de perfluorosuccinyle, 0,97 g de fluorure de perfluoro-3-oxa-4-penténoyle et 1,37 g d'anhydride d'acide perfluorosuccinique.

EXEMPLE 4

Dans un tube de réaction réalisé en acier inoxydable ayant un diamètre intérieur de 2,3 cm et une longueur de 70 cm, équipé d'une plaque poreuse en métal fritté et d'un dispositif de chauffage externe, on introduit une garniture de 63,6 g de poudre de cuivre (passant par un tamis à ouverture de maille de 0,074-0,147 mm) et on chauffe à 310°C en faisant passer de l'azote gazeux. Puis, on remplace le gaz utilisé pour fluidiser la poudre de cuivre, à savoir de l'azote, par un mélange d'azote (150  $\text{cm}^3 \text{ N}/\text{mn}$ ) et de  $\text{BrCF}_2\text{COF}$  (14  $\text{cm}^3 \text{ N}/\text{mn}$ ) pendant trois heures. Pendant l'opération, on condense le gaz de sortie du tube réactionnel et on le recueille dans un piège refroidi à - 78°C. La quantité totale de l'alimentation en  $\text{BrCF}_2\text{COF}$  est de 20,2 g et la quantité du produit recueilli dans le piège est de 11,3 g. La spectroscopie de RMN  $^{19}\text{F}$  montre que le produit contient 0,55 g de  $\text{BrCF}_2\text{COF}$  n'ayant pas réagi, 9,35 g de fluorure de perfluorosuccinyle et 1,41 g de fluorure de perfluoro-3-oxa-4-penténoyle.

EXEMPLE 5

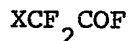
On effectue la réaction comme dans l'Exemple 4, excepté que l'on abaisse la température de réaction à

270°C et que l'on remplace le gaz d'alimentation par un mélange d'azote ( $160 \text{ cm}^3 \text{ N/mn}$ ) et de  $\text{ICF}_2\text{COF}$  ( $15 \text{ cm}^3 \text{ N/mn}$ ). La quantité totale d'alimentation en  $\text{ICF}_2\text{COF}$  est de 2,7 g et la quantité des composés organiques condensés est de 5 11,9 g. La spectroscopie de RMN  $^{19}\text{F}$  montre que le produit condensé contient 0,82 g de  $\text{ICF}_2\text{COF}$  n'ayant pas réagi et 10,2 g de fluorure de perfluorosuccinyle.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer le fluorure de perfluoro-succinyle, caractérisé par le fait qu'il comprend le couplage accompagné d'une déshalogénation d'un fluorure de  
5 difluorohalogénoacétyle ayant la formule



dans laquelle X représente I, Br ou Cl par réaction avec un agent de fixation d'halogène à une température comprise dans l'intervalle de 100 à 500°C.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de fixation d'halogène est le cuivre.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on effectue le couplage accompagné d'une déshalogénation dans un lit fluidisé garni dudit agent  
15 de fixation d'halogène.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit couplage accompagné d'une déshalogénation est effectué en présence d'un gaz inerte vis-à-vis du fluorure de difluorohalogénoacétyle, de l'agent  
20 de fixation d'halogène et du fluorure de perfluorosuccinyle.