

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 955830 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 955830

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 69/63
C07C 67/40

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 04.12.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 04.12.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 06.06.1996

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.12.1994 FR 9414589

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Elf Atochem S.A., 4 & 8 Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Drivon, Gilles, France, RANSKA, (FR)

2 •Gillet, Jean-Philippe, France, RANSKA, (FR)

3 •Ruppin, Christophe, France, RANSKA, (FR)

4 •Wattier, Alain, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä alkyylihalogeenidifluoriasetaattien valmistamiseksi

Förfarande för framställning av alkylhalogendifluoracetat

Menetelmä alkyylihalogeenidifluoriasetaattien valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av alkylhalogendifluoracetat

- 5 Tämän keksintö koskee menetelmää alkyylihalogeenidi-
fluoriasetaattien valmistamiseksi suoraan saattamalla reagoi-
maan 1,1-difluoritetrahalogeenietaaneja ja alkoholia.

Alkyylihalogeenidifluoriasetaatit ovat farmaseuttisten ja
10 kasvinsuojelussa käytettävien tuotteiden välituotteita.

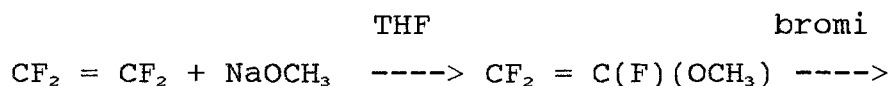
On olemassa useita menetelmiä tällaisten alkyylihalogeenidi-
fluoriasetaattien aikaansaamiseksi.

- 15 Kuvatuissa menetelmissä saatetaan useimmiten alkoholi reagoi-
maan halogeenidifluorietikkahapon kanssa, edullisesti vastaa-
vien fluoridien tai kloridien kanssa.

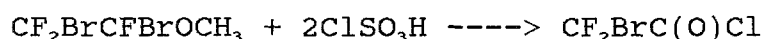
Nämä halogeenidifluoriasetyylin halogenidit (fluoridi tai
20 kloridi) voidaan valmistaa hyvin erilaisin tekniikoin.

US-5259938 kuvaa menetelmää valmistaa ω -halogeenidi-
fluoriasetyylikloridia $M(CF_2)_nCOCl$, jossa $M = F$ tai Cl ja n on
1-10, suorittamalla fotokemiallinen hapetus kun läsnä on kloo-
25 ria yhdisteistä, joilla on kaava $M(CF_2)_nCH_xCl_y$, jossa $x = 1$ tai 2
kun $x + y = 3$.

Julkaisussa Journal of Organic Chemistry 33(2):816-9, 1968, on
kuvattu menetelmää saada bromidifluoriasetyyliklorideja seuraa-
30 vin vaiheihin:



35 $\xrightarrow{\quad} CF_2BrCFOCH_3$



Lopullinen $\text{CF}_2\text{BrC}(\text{O})\text{Cl}$ -saanto suhteessa tetrafluorietyyleeniin C_2F_4 on alle 30 %.

Difluorihalogeeniasetyylifluorideja voidaan myös saada C_2F_4 :sta.

5

Erityisesti bromidifluoriasetyylifluoridi voidaan saada alla kuvatuin vaihein, jotka on esitetty japanilaisessa patentissa, jonka julkaisunumero on JP-8240434

- 10 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ (saatuna $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 + \text{Br}_2$) + SO_3 (tai (HSO_3F)) antaa välituotteen, joka sisältää ryhmän $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OSO}_2-$.

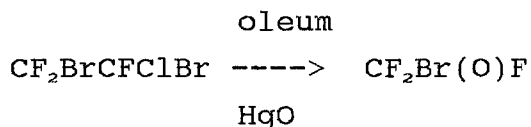
Tämä välituote kuumennetaan H_2SO_4 :n tai KF /sulfolaanin kanssa ja se johtaa bromidifluoriasetyylifluoridiin $\text{CF}_2\text{BrC}(\text{O})\text{F}$.

15

Edellä mainituissa menetelmissä suoritetaan kuitenkin rikkihydrolyysi, elohopeasuolojen läsnäollessa, 1,1-difluoritetrahalogeenietaaneille kuten: $\text{CF}_2\text{BrFClBr}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$.

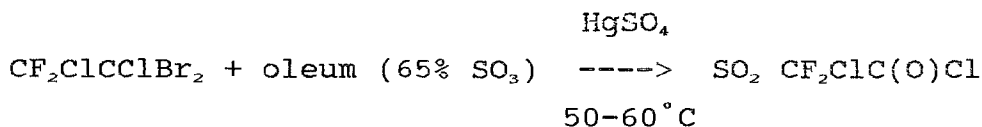
- 20 Morel D ja Dawans F (Tetrahedron 33(12):1445-7) mainitsevat, että 1,2-dibromiklooritrifluorietaani, joka saadaan klooritrifluorietyleenin bromauksella, hydrolysoidaan oleumväliaineessa HgO :n läsnäollessa reaktiolla:

25



- Kun oleumia käytetään 30-40% reaktion aktivoimiseen tarvittava
30 HgO -määrä on luokkaa 1 paino% suhteessa $\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$:iin. Jos oleumpitoisuus on yli 60 % elohopeaoksidi voidaan jättää pois.

- Patentti DE-1020970 kuvaa $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{Cl}$:n valmistusta analogisella menetelmällä, jossa käsitellään $\text{CF}_2\text{ClCClBr}_2$ oleumilla kun läsnä
35 on HgSO_4 lämpötilan ollessa noin 50°C reaktiolla:



5 $\text{CF}_2\text{ClC(O)Cl}$ voidaan puhdistaa katalyyttisellä kloorauksella kaasufaasissa ja erottaa sitten fraktiotislauksella.

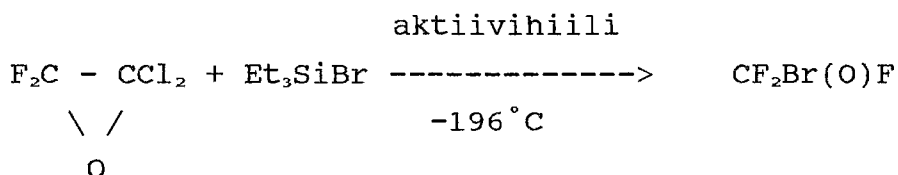
Huomattakoon myös, että voidaan lähteä perhalogenoitujen olefiinien oksideista kuten tetrafluorietyleni tai $\text{F}_2\text{C} - \text{CCl}_2$

10



Patentti EP-380129 kuvaa $\text{CF}_2\text{BrC(O)F}$:n valmistusta reaktiolla:

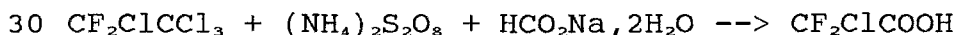
15



20 Huomattakoon lopuksi, että Chang-Ming Hu ym. (Journal of Fluorine Chemistry 49:275-280, 1990) ovat kuvanneet melko yleistä menetelmää, jossa konvertoidaan halogeenietaani vastaavaksi hapoksi saattamalla reagoimaan stoikiometriset määrät polyfluoriperhalogeenialkaania ja redoxyhdistelmää, jossa on am-

25 moniumpersulfaattia ja natriumformiaattia.

1,1-difluoritetrakloorietaani siis konvertoidaan klooridifluorietikkahappoksi reaktiolla:



(saanto 66,5 % - konvertoituminen 100%).

Reaktio toteutetaan 30°C :ssa DMF-väliaineessa ilmaa apuna

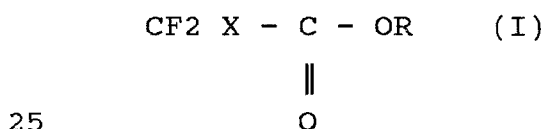
35 käyttäen. Reaktion päätyttyä väliaine kaadetaan veteen ja voimakkaan hapan liuos uutetaan eetterillä. Eetteriuutos neutraloidaan NaHCO_3 -vesiliuoksella. Vesifaasi haihdutetaan

kuivaksi ja sitten jäännös ($\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$) käsitellään väkevöidyllä H_2SO_4 :lla ja tislataan sitten.

Kaikilla näillä menetelmillä on useita haittapuolia. Useimmissa niistä käytetään syövyttäviä reaktioväliaineita (oleum - väkevöity H_2SO_4), ympäristölle vaarallisia katalysaattoreita (elohopeasuolat) tai niissä käytetään reaktioita, joista helposti vapautuu syövyttäviä kaasuja kuten HF. Tämän vuoksi joudutaan toisaalta käyttämään erikoisia ja kalliita laitteistoja (PVDF- tai PTFE-päällyste) ja toisaalta suorittamaan monimutkaisia poisteiden käsittelyjä, jos ympäristöä halutaan suojella.

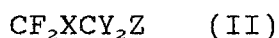
Lisäksi on merkille pantavaa, että joitain alkuaineita on vaikea saada tai toisaalta niiden käsittely on vaarallista ja vaatii aivan erityisiä laitteistoja.

Tämän keksinnön kohteena olevalla menetelmällä saadaan suoraan, yksinkertaisesti ja hyvällä saannolla helposti saatavilla olevista reagensseista alkyylihalogeenidifluoriasetaatteja, joilla on kaava:



jossa X on fluori-, kloori-, bromi- tai jodiatomi,

R on suora tai haarautunut alifaattinen hiilivetyradikaali, jossa hiilien lukumäärä on 1-10, edullisesti 1-6. Menetelmälle on tunnusomaista, että siinä saatetaan regoimaan 1,1-difluoritetrahalogeenietaani, jolla on kaava:



jossa X on sama kuin kaavassa (I) ja Y ja Z, samanlaiset tai erilaiset, ovat bromi-, kloori- tai jodiatomi, alkoholin (ROH (III) kanssa, R:n merkitys sama kuin kaavassa (I), hapen läsnäollessa ja vapaiden radikaalien muodostajan läsnäollessa.

5

Kuvaavina esimerkkeinä keksinnössä käytettäväksi sopivista 1,1-difluoritetrahalogeenietaaneista voidaan mainita yhdisteet, joilla on kaava:

- 10 $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{I}$, $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{I}$, CF_3CBr_3 , CF_3CCl_3 , $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{Br}$.

Nämä kaikki yhdisteet saadaan tunnetun tekniikan mukaisesti, eivätkä ne ole esillä olevan keksinnön kohteena.

15

Esillä olevassa keksinnössä käytettäväksi sopivista alkoholeista ROH voidaan mainita metanoli, etanoli, propanoli, n-butanoli ja 2-etyyliheksanoli.

- 20 Keksinnössä voidaan käyttää vapaiden radikaalien muodostajana joko kemiallista initiaattoria tai fotokemiallista initiaattoria.

Ensimmäisessä toteutusmuodossa reaktio toteutetaan kun läsnä on kemiallisia initiaattoreita, joista voidaan mainita orgaaniset

- 25 peroksidit kuten bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, asetyylisykloheksaanisulfonyyliperoksidi, isobutyroyyliperoksidi, diklooriasetyyliperoksidi ja triklooriasetyyliperoksidi, orgaaniset hydroperoksidit kuten tertiobutyylhydroperoksidi, tertioamyylhydroperoksidi, kumeenihydroperoksidi ja paramentaanihydroperoksidi, peroksidikarbonaatit kuten etyyliperoksidikarbonaatti, etyyliheksyyliperoksidikarbonaatti, isopropyyliperoksidikarbonaatti, isobutyyliperoksidikarbonaatti, setyyliperoksidikarbonaatti, sykloheksyyliperoksidikarbonaatti, myristyyliperoksidikarbonaatti ja tertiobutyylisykloheksyyliperoksi-
- 35 dikarbonaatti, sekä tertiobutyyliperneodekanoaatti ja kumyyliperneodekanoaatti, tertiobutyylipermetoksiasetaatti, tertiobu-

tyyliperetoksiasetaatti, atsoyhdisteet kuten 2,2'-atsobis(2,4-dimetyylivaleronitriili), 1,1-atsobis(sykloheksaanikarbonitriili) ja atsobis(isobutyronitriili).

- 5 Näistä kemiallisista initiaattoreita suositellaan erityisesti käytettäväksi atsoyhdisteitä, aivan erityisesti atsobis(isobutyronitriiliä), josta tästä eteenpäin käytetään lyhennettä AIBN.
- 10 Tavallisesti käytetään 0,01 - 10 mooli%, edullisesti 0,5 - 5 mooli% yhtä tai useampaa kemiallista initiaattoria suhteessa käytettävään 1,1-difluoritetrahalogeenietaaniin.

Toisessa toteutusmuodossa, jossa vapaiden radikaalien muodosta-

15 miseen käytetään fotokemiallista initiointia, reaktio toteutetaan valosäteilytyksessä λ -aallonpituuden ollessa vähintään 200 nm, edullisesti 260-88 nm.

Yleensä kaavan (I) tuotteet valmistetaan saattamalla kosketuk-

20 siin 1,1-difluoritetrahalogeenietaani (II) ja alkoholi ROH (III) sekä kemiallinen initiaattori, jos käytetään ensimmäistä toteutusmuotoa, sitten näin saatu seos kuumennetaan syöttämällä samalla ilmaa, hapetta tai hapetta, joka on ohennettu jollain reagoimattomalla kaasulla kuten typellä, heliumilla tai ar-

25 gonilla.

Silloin kun käytetään toista toteutusmuotoa seokselle, joka sisältää reagenssit (II) ja (III), käsittelyssä ilmalla, hapella tai reagoimattomaan kaasuun kuten typpeen, heliumiin tai

30 argoniin sekoitetulla hapella, suoritetaan valosäteilytys.

Moolisuhde alkoholi ROH (III) / 1,1-difluoritetrahalogeenietaani (II) on vähintään 1 tai sitä enemmän ja, edullisesti, alle 5.

Suosittelavassa toteutusmuodossa, joko ensimmäisessä tai toisessa, alkoholia ROH käytetään samanaikaisesti sekä reagenssina että liuottimena. Näissä olosuhteissa moolisuhde II/III voi vaihdella suuresti. Se on vähintään 1 ja korkeintaan 30.

5 Edullisesti se saisi olla 5-20.

Keksinnön suojapiiristä ei poiketa, vaikka käytettäisiin ei-alkoholista liuotinväliainetta. Tämä liuotin ei saa reagoida reagenssien (II) ja (III) kanssa eikä vaikuttaa muodostuneisiin
10 tuotteisiin (I). Sen täytyy myös olla täysin reagoimaton toimintaolosuhteissa.

Esillä olevassa keksinnössä reaktio toteutetaan käyttämällä apuna ilmaa tai happea taikka happirikastettua ilmaa. Tavallisesti toimitaan ilmakehän paineessa (10^5 Pa), mutta keksinnön
15 suojapiiristä ei poiketa, vaikka käytettäisiin tästä eroavaa painetta.

Kummassakin toteutusmuodossa lämpötila voi vaihdella suuresti, tavallisesti se on 20-150°C, edullisesti 50-100°C. Lämpötilan
20 pitämiseksi edellä mainituissa rajoissa saattaa olla tarpeen jäähdyttää reaktioseosta.

Reaktion kesto voi vaihdella suuresti. Erityisesti voidaan
25 mainita, että toisessa toteutusmuodossa säteilytyksen kesto voi vaihdella 15 minuutista 80 tuntiin.

Säteilylähteenä käytetään mitä tahansa laitetta, joka saa aikaan sähkömagneettista säteilyä aallonpituudella 200-800 nm
30 (elohopeahöyrylamput, neonlamput, eksimeerilamput, laserit jne.)

Keksintö sopii erityisen hyvin etyylibromidifluoriasetaatin, etyyliklooridifluoriasetaatin ja etyyliitrifluoriasetaatin
35 valmistukseen.

Saadut tuotteet eristetään reaktioseoksesta alan ammattimiehen tuntemin tavoin eli suorittamalla yksi tai useampi tislauksen saatujen tuotteiden erottamiseksi transformoitumatta jääneistä reagensseista, ja tarvittaessa ne voidaan käyttää uudestaan, erityisesti silloin kun alkoholia ROH käytetään sekä reagenssina että liuottimena.

Tuotteet analysoidaan kaasukromatografian avulla ja identifioidaan ydinmagneettisen resonanssin avulla.

10

Tämän keksinnön kohteena olevalla menetelmällä saadaan suoraan alkyylihalogeeneidifluoriasetaatteja lievissä toimintaolosuhteissa tarvitsematta erikoisia tai kalliita materiaaleja yksinkertaisella 1,1-difluoritetrahalogeenietaanin ja alkoholin reaktiolla. Lisäksi poisteet ovat vähän tai eivät lainkaan syövyttäviä, ja niitä on mahdollista käyttää uudestaan ilman erikoispuhdistusta.

15

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

20

Esimerkki 1

Tavalliseen reaktoriin, jossa on turpiinityyppinen sekoitin, jäähdytin, lämpötilansäädin sekä kaasunousuputki pannaan 145 g etanoliliuosta, jossa on 42,5 g (0,145 mol) $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$ ja 102,5 g (2,22 mol) etanolia.

25

Sitten lisätään 1,18 g atsobis(isobutyronitriiliä) (AIBN), joka vastaa moolimäärää 5 % suhteessa käytettävään halogeenietaaniin.

30

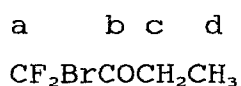
Reaktioseos lämmitetään 65°C :een samalla sekoittaen ja ilmaa syöttäen (keskimääräinen virtausnopeus 7 l/h).

10 tunnin kuluttua voidaan havaita $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$:n konvertoituneen 50 % ja etyylibromidifluoriasetaatin saannon olevan 42 % (kaasukromatografia-analyysi).

35

Etyylibromidifluoriasetaatti identifioitiin protoni- (H^1),
 hiili-13- (C^{13}) ja fluori-19- (F^{19}) ydinmagneettisen resonanssin
 (NMR) avulla laitteena Brücker (tyyppi AC300, multinukleaa-
 rinen) (frekvenssit $H^1 = 311,13\text{MHz}$, $C^{13} = 75,47\text{MHz}$ ja $F^{19} =$
 5 $282,4\text{MHz}$).

NMR-identifiointi:



10

O

C^{13} -NMR-spektri
 (liuotin $CDCl_3$):

15 $\delta a = 108,8 \text{ ppm}$
 $\delta b = 159,5 \text{ ppm}$
 $\delta c = 64,5 \text{ ppm}$
 $\delta d = 13,5 \text{ ppm}$

20 F^{19} -NMR-spektri

(liuotin $CDCl_3$ /ulkoinen standardi: trifluorietikkahappo):

$\delta(CF_2Br) = -16,8 \text{ ppm}$
 kytkentäkerroin $J^1_{C-F} = 314 \text{ Hz}$
 kytkentäkerroin $J^2_{C-F} = 31 \text{ Hz}$

25

H^1 -NMR-spektri

(liuotin $CDCl_3$ /sisäinen standardi: tetrametyylisilaani)

$\delta(\underline{CH}_2) = 4,42 \text{ ppm}$
 $\delta(\underline{CH}_3) = 1,40 \text{ ppm}$

30

Esimerkki 2

Tavalliseen reaktoriin, jossa on turpiinityyppinen sekoitin,
 jäähdytin, lämpötilansäädin sekä kaasunousuputki pannaan 150 g
 etanoliliuosta, jossa on 45 g (0,153 mol) CF_2BrCCl_2Br ja 105 g
 35 (2,28 mol) etanolia.

Sitten lisätään 0,3 g AIBN, joka vastaa moolimäärää 1,2 % suhteessa käytettävään halogeenietaaniin. Reaktioseos lämmitetään 65°C:een samalla sekoittaen ja ilmaa syöttäen (keskimääräinen virtausnopeus 7 l/H). 15 reaktiotunnin kuluttua voidaan havaita CF₂BrCCl₂Br:n konvertoituneen 57 % ja etyylibromidi-fluoriasetaatin saannon olevan 51,3 %.

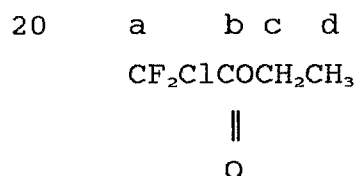
Esimerkki 3

Samanlaisessa kokoonpanossa kuin esimerkissä 2 pannaan 150 g etanoliliuosta, jossa on 45 g (eli 0,22 mol) CF₂ClCCl₃ (F112a) ja 105 g (eli 2,28 mol) etanolia.

Sitten lisätään 0,72 g AIBN, 2 mooli% suhteessa käytettävään F112a:han.

15 F112a:n konvertoitumisprosentti on 73,4 %, ja etyyliklooridi-fluoriasetaatin saanto 23 %.

NMR-identifiointi:



25 ¹³C-NMR-spektri

(liuotin CDCl₃):

δa=116,9 ppm

δb=159,2 ppm

δc=64,5 ppm

30 δd=13,7 ppm

¹⁹F-NMR-spektri

(liuotin CDCl₃/ulkoinen standardi: TFA)

δ(CF₂Cl) = -15,4 ppm

35 kytkentäkerroin J¹_{C-F} = 300 Hz

kytkentäkerroin J²_{C-F} = 34,5 Hz

H^1 -NMR-spektri(liuotin $CDCl_3$ /sisäinen standardi TMS):

$$\delta(CH_2) = 4,4 \text{ ppm}$$

$$\delta(CH_3) = 1,4 \text{ ppm}$$

5

Esimerkki 4

Lasiseen 125 cm^3 :n reaktoriin, jossa on sekoitin, pannaan $17,5 \text{ g}$ (60 mmol) CF_2BrCCl_2Br ja 42 g etanolia. Sitten reaktori pannaan
 10 koaksiaalisäteilytykseen, 4 lamppua 8 w à 365 nm (kokoonpanotyyppi "Rayonet") ja reaktioseoksen lämpötila pidetään 25°C :ssa reaktorinulkoisella ilmajäähdytyksellä.

60 säteilytystunnin jälkeen suoritettu raa'an reaktiotuotteen
 15 kaasukromatografia kertoo, että jäljellä on $4,5 \text{ g}$ konvertoitumatonta CF_2BrCCl_2Br , ja että on muodostunut $7,5 \text{ g}$ etyylibromidifluoriasetaattia. CF_2BrCCl_2Br :n konvertoitumisprosentti on $73,8 \%$, ja etyylibromidifluoriasetaatin saanto $61,5 \%$.

20 Esimerkki 6

Keskuslampulliseen fotoreaktoriin (lamppu 15 w , $\lambda : 365 \text{ nm}$), jonka hyötytilavuus on 300 cm^3 , pannaan 310 g etanoliliuosta, jossa on $90,83 \text{ g}$ (eli $0,31 \text{ mol}$) CF_2BrCCl_2Br ja $219,17 \text{ g}$ ($4,76 \text{ mol}$) etanolia. Työliuoksen kierto toteutetaan ulkoisella
 25 pumpulla.

Reaktioseoksen lämpötila pidetään ympäröivässä lämpötilassa kierrättämällä vettä reaktorin kaksoisvaipassa.

30 Lisäksi ruiskutetaan jatkuvalla syötöllä reaktorin pohjaosaan ilmaa virtausnopeudella 3 l/h .

Aloitetaan säteilytys.

35 65 tunnin kuluttua voidaan havaita CF_2BrCCl_2Br :n konvertoituneen $58,8 \%$ ja etyylibromidifluoriasetaatin saannon olevan 55% .

Edellä saadut yhdisteet analysoidaan kaasukromatografian avulla.

Esimerkki 6

- 5 Samanlaisessa kokoonpanossa kuin esimerkissä 5 pannaan 300 g etanoliliuosta, jossa on 90 g (0,30 mol) $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$ ja 210 g (2,28 mol) etanolia.

Reaktioseoksen lämpötila nostetaan 65° :een ilmavirtausnopeuden
10 ollessa 7 l/h.

15 reaktiotunnin kuluttua voidaan havaita $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$:n konvertoituneen 88 % ja etyylibromidifluoriasetaatin saannon olevan 66,5 %.

15

Esimerkki 7

Tavalliseen reaktoriin, jossa on turpiinityyppinen sekoitin, jäähdytin, lämpötilansäädin sekä kaasunousuputki pannaan 47,1 g (0,147 mol) CF_3CBr_3 ja 103 g (2,23 mol) etanolia.

20

Sitten lisätään 0,3 g AIBN, eli 1,24 mooli % suhteessa halogeenietaaniin. Reaktioseos lämmitetään 65°C :een samalla sekoittaen ja ilmaa syöttäen (7 l/h).

- 25 13H30 reaktioajan kuluttua voidaan havaita CF_3CBr_3 :n konvertoituneen 21,7 % ja etyyli-trifluoriasetaatin saannon olevan 17 % suhteessa halogeenietaaniin.

Esimerkki 8

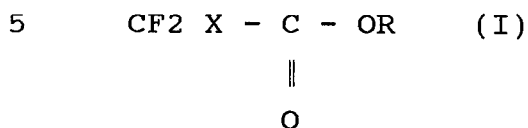
- 30 Samanlaisessa kokoonpanossa kuin esimerkissä 7 pannaan 45 g (0,152 mol) $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{I}$ ja 105 g (2,28 mol) etanolia.

Sitten lisätään 0,5 g AIBN, eli 2 mooli % suhteessa halogeenietaaniin. Reaktioseos lämmitetään 65°C :een samalla se-
35 koittaen ja ilmaa syöttäen (7 l/h).

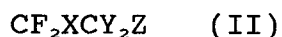
8 reaktiotunnin kuluttua voidaan havaita $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{I}$:n konvertoituneen lähes täydellisesti ja etyyliklooridifluoriasetaatin saannon olevan 65 % suhteessa halogeenietaaniin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa suoraan alkyylihalogeenidifluori-asetaatteja, joilla on kaava



jossa X on fluori-, kloori-, bromi- tai jodiatomi ja R on suora tai haarautunut alifaattinen hiilivetyradikaali, jossa hiilien lukumäärä on 1-10, t u n n e t t u siitä, että siinä saatetaan regoimaan 1,1-difluoritetrahalogeenietaani, jolla on kaava:



15

jossa X:n merkitys on sama kuin kaavassa (I) ja Y ja Z, samantyyppiset tai erilaiset, ovat kloori-, bromi- tai jodiatomi, alkoholin ROH (III) kanssa, R:n merkityksen ollessa sama kuin kaavassa (I), hapen läsnäollessa ja vapaan radikaalin muodostajan läsnäollessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (II) 1,1-difluoritetrahalogeenietaanit ovat yhdisteitä, joiden kaavat ovat: $\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$, CF_3CCl_3 , CF_3CBr_3 ja $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{I}$.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi ROH (III) on etanoli.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde alkoholi ROH (III) / 1,1-difluoritetrahalogeenietaani (II) on 1 tai sitä enemmän ja, edullisesti, alle 5.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholia ROH käytetään samanaikaisesti sekä reagenssina että liuottimena.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde alkoholi ROH (III) / 1,1-difluoritetrahalogeenietaani (II) on vähintään 1 ja korkeintaan 30.

10 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde III/II sijoittuu alueelle 5-20.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaiden radikaalien muodostaja on
15 kemiallinen initiaattori.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen initiaattori on atsoyhdiste.

20 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että atsoyhdiste on atsobis(isobutyronitriili).

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaiden radikaalien muodostamis-
25 sessä käytetään fotokemiallista initiointia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fotokemiallinen initiointi on valosäteilytys λ -aallonpituudella vähintään 200 nm.

30

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että λ -aallonpituus on 260-800 nm.

14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-13 mukainen menetelmä,
35 t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 20-150°C.

15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-14 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että toimitaan ilman läsnäollessa.