



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C07 C 53/50
C07 C 51/58

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

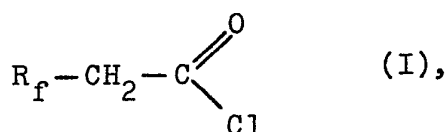
623 023

②① Gesuchsnummer:	16100/76	⑦③ Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	21.12.1976		
③③ Priorität(en):	24.12.1975 DE 2558711 24.12.1975 DE 2558728	⑦② Erfinder:	Dr. Heinrich Bathelt, Altötting (DE)
②④ Patent erteilt:	15.05.1981		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.05.1981	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylacetylchloriden.

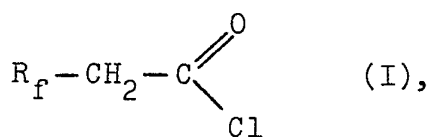
⑤⑦ Perfluoralkylacetylchloride der Formel I werden durch Umsetzung von Perfluoralkyläthanolan der Formel $R_f-CH_2-CH_2-OH$ mit elementarem Chlor unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von inerten organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von $-20^\circ C$ bis $+120^\circ C$ hergestellt. R_f bedeutet einen geradkettigen oder verzweigten Perfluoralkylrest.

Die Perfluoralkylacetylchloride können beispielsweise zu entsprechenden Polyglykolestern weiterverarbeitet werden, die wiederum als oberflächenaktive Substanzen und Textilveredlungsmittel sowie als Reinigungsverstärker bei der Reinigung von festen Stoffen in organischen Lösungsmitteln dienen können.



PATENTANSPRUCH

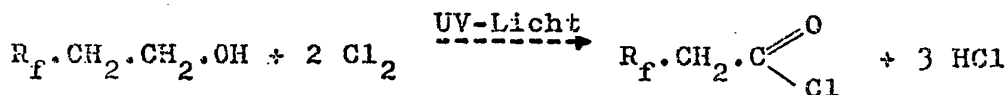
Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylacetylchloriden der Formel I



Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Säurechloriden sind an sich bekannt. Man bedient sich dabei der allgemeinen Darstellungsmethoden für Acylchloride, wie sie z. B. in Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Auflage, 1970, Seiten 247 bis 253 beschrieben sind. Man geht dabei stets von Carbonsäuren aus, die mit einem Überschuss von anorganischen Säurechloriden, wie beispielsweise Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, zur Umsetzung gebracht werden. Auf diese Weise erhält man gemäss J. Am. Chem. Soc. 75, 87 (1953) und i.c. 75, 968 (1953) Perfluoralkylcarbonsäurechloride aus den entsprechenden Carbonsäuren. Ebenso werden gemäss GB-PS 1 102 903 Perfluoralkylalkylencarbonsäurechloride hergestellt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Säurechloriden besteht in der Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit organischen Säurechloriden [J. Am. Chem. Soc. 70, 1968 (1948), i.c. 76, 1376 (1954)].

Bei all diesen Verfahren wird als Ausgangsprodukt die analoge Carbonsäure eingesetzt. Für die Umsetzung sind lange

Das Verfahren erfolgt formal nach der Gleichung:



wobei die Reaktion vermutlich über die Stufe der korrespondierenden Aldehyde verläuft. Die Reaktion kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

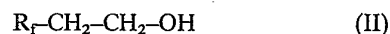
Im Zuge einer kontinuierlichen Herstellung dient als Reaktionsgefäß zweckmässigerweise ein langgestreckter, senkrecht stehender Glaszylinder, in dessen Mitte eine UV-Strahlungsquelle angebracht ist. Die beiden Reaktionspartner – Chlor und das in einem Lösungsmittel gelöste Perfluoralkyläthanol – werden dabei im Gegenstrom gefahren; das ausreagierte Produkt verlässt den Glaszylinder über eine Siebplatte am unteren Ende und wird zur Standhaltung über ein Steigrohr abgeführt. Dicht über der Siebplatte tritt das Chlor über eine Glasritze ein.

Pro Mol umzusetzenden Perfluoralkyläthanol sind 2 Mol Chlor erforderlich; man verwendet im allgemeinen einen leichten Überschuss desselben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr gross; sie ist im allgemeinen proportional der Strahlungsintensität und hängt ausserdem von der Grösse und Form des Reaktionsgefässes und der Anordnung des UV-Strahlers ab. Bei Verwendung eines handelsüblichen Quecksilber-Niederdruckstrahlers mit einer Leistungsaufnahme von ca. 15 Watt als Strahlungsquelle lassen sich in einem Reaktionsrohr von ca. 300 ml nutzbarem Inhalt 0,1 bis 0,15 Mol Perfluoralkyläthanol in 5- bis 10%iger Lösung in einem inerten Lösungsmittel pro Stunde umsetzen. Der Verlauf und die Beendigung der Reaktion können durch Kernresonanzspektrums-Analysen verfolgt werden.

Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von –20 bis +120° C beliebig gewählt werden; zweckmässigerweise arbei-

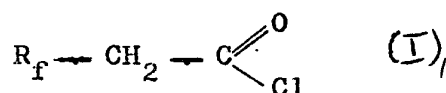
worin R_f einen geradkettigen oder verzweigten Perfluoralkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man Perfluoralkyläthanole der Formel II



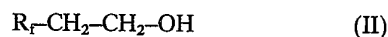
mit elementarem Chlor bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von –20 bis +120° C umsetzt.

Reaktionszeiten erforderlich; der Umsatz ist in vielen Fällen nicht vollständig, und die Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsgemische ist immer mit einer destillativen Abtrennung der zwangsweise anfallenden Nebenprodukte und nicht umgesetzten Ausgangsmaterials verbunden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylacetylchloriden der Formel I



worin R_f einen geradkettigen oder verzweigten Perfluoralkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, indem man Perfluoralkyläthanole der Formel II



worin R_f die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit elementarem Chlor bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von –20 bis +120° C umsetzt.

tet man zwischen 0 und 100° C oder beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels, wobei auf diese Weise die entstehende Reaktionswärme und die Wärmeenergie des UV-Strahlers durch Rückflusskühlung über einen seitlich aufgesetzten Rückflusskühler abgeführt werden kann.

Die Abtrennung der erhaltenen Säurechloride vom jeweiligen Lösungsmittel kann durch Destillation erfolgen. Wenn keine besonderen Ansprüche an die Reinheit der erzeugten Produkte gestellt werden, kann das in der Lösung befindliche Rohprodukt sofort für weitere Umsetzungen zum Einsatz gelangen. In diesem Fall genügt es, das in der Lösung befindliche Restchlor durch Einblasen von Stickstoff bzw. Andestillieren des Gemisches zu entfernen.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren erforderlichen Alkohole sind Handelsprodukte und können im übrigen in Anlehnung an die DE-AS 1 214 660, DE-OS 2 318 677 und DE-PS 2 028 459 hergestellt werden. Perfluoralkyläthanole im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Perfluorbutyläthanol, Perfluorhexyläthanol, Perfluoroctyläthanol, Perfluordecyläthanol, Perfluordodecyläthanol. Auch Gemische solcher Alkohole können mit Erfolg eingesetzt werden.

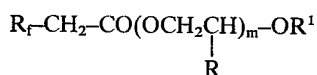
Als Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind solche zu verstehen, die gegen elementares Chlor und UV-Bestrahlung inert sind. Sie sollten mindestens 1, vorzugsweis mindestens 10% der Reaktionspartner lösen. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluoräthan, Tetrachlorkohlenstoff.

Für die Durchführung der erfindungsgemässen Reaktion geeignete UV-Strahler sind die handelsüblichen Quecksilber-

Hochdruck- wie -Niederdrucklampen mit einer Leistung von ca. 150 bzw. 15 Watt in Quarzglasausführung.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Perfluoralkylacetylchloride und deren Gemische sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung beispielsweise von Estern durch Reaktion mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen sowie Polyglykolen und Polyglykoläthern, die ihrerseits als oberflächenaktive Substanzen und Textilveredlungsmittel eingesetzt werden können.

Insbesondere die durch Veresterung der Perfluoralkylacetylchloride mit Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen und Mischpolyglykolen mit Äthylen- und Propylenoxid-Einheiten sowie auch mit den entsprechenden Polyglykolmonoäthern (Kettenlänge 2 bis 40 Alkylenoxideinheiten) erhaltenen Produkte sind ausgezeichnete Reinigungsverstärker bei der Reinigung von festen Stoffen, insbesondere von Textilien und Metallteilen in organischen Lösungsmitteln. Unter Reinigungsverstärkern versteht man grenzflächenaktive Stoffe, die die Reinigungswirkung von organischen Lösungsmitteln erhöhen und sie erweitern, indem durch Einbeziehung von Wasser in das organische Medium die Reinigungswirkung auf hydrophile Verschmutzungen ausgedehnt wird. Diese Perfluoralkylacetylpolyätherester besitzen die Formel



worin R_f die gleiche Bedeutung hat wie in Formel II und m eine Zahl von 2 bis 40, R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

Diese Verbindungen werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung der Perfluoralkylacetylchloride der Formel I mit den oben genannten Polyglykolen oder deren Monoäthern nach bekannten Methoden in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, beispielsweise tertiären Aminen. Die Perfluoralkylacetylpolyätherester der obigen Formel können als Reinigungsverstärker in erheblich niedrigerer Anwendungskonzentration eingesetzt werden und bewirken dabei eine grössere Reduzierung der Grenzflächen-Spannung zwischen dem organischen Lösungsmittel und Wasser, als dies bei herkömmlichen Reinigungsverstärkern der Fall ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylacetylchloriden hat gegenüber den älteren Verfah-

ren den unbestreitbaren Vorteil, dass man – ausgehend von den entsprechenden Alkoholen – in einer einzigen Reaktionsstufe zu ihnen gelangt. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass die Reaktion praktisch vollständig verläuft, demzufolge hohe Ausbeuten erzielt werden und die gewonnenen Produkte eine Reinheit aufweisen, dass sie ohne weitere Reinigung und Entfernung des Lösungsmittels weiter umgesetzt werden können.

Die Erfindung wird nun an Hand der nachfolgenden Beispiele im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

In einem langgestreckten, zylinderförmigen Glasgefäss von ca. 1 l Inhalt, in dessen Mitte eine 15-Watt-Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe aus Quarzglas angebracht und das mit einem Rührwerk versehen ist, werden 500 ml 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan vorgelegt. Unter gleichzeitiger Bestrahlung wird über eine Glasfritte von unten ein konstanter Strom über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Chlorgases mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,3 l/min eingeleitet. Nach Sättigung des Lösungsmittels mit Chlorgas werden 100 g Perfluor-octyläthanol ($\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$), gelöst in 500 ml des gleichen Lösungsmittels, verteilt über ca. 40 Minuten unter gutem Rühren zugegeben. Der als Nebenprodukt entstehende gasförmige Chlorwasserstoff entweicht dabei mit etwas überschüssigem Chlor über einen auf dem Reaktionsgefäss aufgesetzten Rückflusskühler und wird durch Einleiten in eine wässrige Natronlaugeung unschädlich gemacht.

Nach Beendigung der Zugabe wird noch ca. 5 min bei ca. 26 bis 28° C unter gleichzeitiger Bestrahlung und Chlor-Dosierung nachgeführt und die Reaktion dann abgebrochen. Das Lösungsmittel wird anschliessend über eine 30 cm lange, mit Glasringen gefüllte Kolonne abdestilliert.

Als Rückstand verbleiben 105,8 g (= 99% der Theorie) eines farblosen Produktes, das eine geringe Trübung aufweist. Es wird noch einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Man erhält 101,8 g (= 95% der Theorie) Perfluor-octylacetylchlorid ($\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot\text{CH}_2\text{COCl}$) vom Siedepunkt 81 bis 82° C bei 11 Torr. Das farblose, klare Produkt erstarrt bei 29° C.

Beispiele 2 bis 8

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Perfluoralkylacetylchloride hergestellt.

Tabelle

Bei- spiel	$\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Lösungs- mittel	Reakt. Temp.	Strahler	$\text{R}_f\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	Kp/Torr	Fp °C	Aus- beute
2	$\text{n-C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CCl_3F	0°	Hg(Nd)	$\text{n-C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	79–81°/730	–	92%
3	$\text{n-C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CCl_4	76°	Hg(Hd)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	67°/100	–	94%
4	$\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CCl_4	76°	Hg(Hd)	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	60°/12	–	96%

Tabelle (Fortsetzung)

Bei- spiel	$R_fC_2H_4OH$	Lösungs- mittel	Reakt. Temp.	Strahler	$R_fCH_2C(=O)Cl$	Kp Torr	Fp °C	Aus- beute
5	$n-C_{10}F_{21}C_2H_4OH$		47°	Hg(Hd)	$C_{10}F_{21}CH_2C(=O)Cl$	104–105°/11	63°	95%
6	$n-C_{12}F_{25}C_2H_4OH$	1,1,2- Trichlor- 1,2,2- trifluor- äthan	47°	Hg(Hd)	$C_{12}F_{25}CH_2C(=O)Cl$	119°/11	97°	94%
7	$CF_3-CF(CF_2)_6C_2H_4OH$		47°	Hg(Hd)	$CF_3-CF(CF_2)_6CH_2C(=O)Cl$	79°/9	–	96%
8	$CF_3-C(C_2F_5)_2-CH_2CH_2OH$		47°	Hg(Hd)	$CF_3-C(C_2F_5)_2-CH_2C(=O)Cl$	75–77°/100	–	93%

Hg(Nd): Quecksilberdampf – Niederdruck-Strahler

Hg(Hd): Quecksilberdampf – Hochdruck-Strahler

Beispiel 9

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Perfluoralkylacetylchlorid-Gemisches in kontinuierlicher Fahrweise.

Als Reaktionsgefäß dient ein ca. 25 cm langes, senkrecht stehendes zylindrisches Glasgefäß von ca. 5,5 cm Durchmesser, an dessen oberem Ende drei Öffnungen zur Aufnahme der 15-Watt-Tauchlampe, zum Aufsetzen eines Rückflusskühlers und eines Tropftrichters angebracht sind. Der freie Raum um die Tauchlampe ist mit Raschig-Ringen oberhalb einer Siebbodenplatte angefüllt. Am unteren Ende des Reaktionsgefäßes ist an der Seite ein Gaseinleitungsrohr eingeführt. Das ausreagierte Produkt kann über ein seitlich hochgezogenes Steigrohr kontinuierlich abgezogen werden.

Im Reaktionsgefäß werden ca. 350 ml 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan als Lösungsmittel vorgelegt. Unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung wird ein konstanter Strom trockenen Chlorgases mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 bis 120 ml Chlor/min eingeleitet. Zu dieser Lösung von Chlor tropft man mit einer Geschwindigkeit von ca. 500 ml/h eine Lösung, die in 500 ml des oben genannten Lösungsmittels 45,9 g ($1/10$ Mol) eines Gemisches an Perfluoralkyläthanol, das nachfolgende Zusammensetzung hat:

$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	38,6%
$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$	31,9%
$C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$	20,9%
$C_{12}F_{25}CH_2CH_2OH$	6,5%
sonstige	2,1%

(Die Zusammensetzung dieses technischen Alkohol-Gemisches wurde durch gaschromatographische Analyse ermittelt.)

Aus dem Reaktionsgemisch wird das ausreagierte Reaktionsprodukt in der gleichen Menge entnommen, wie anderseits Frischprodukt zugefahren wird.

Der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff geht mit dem überschüssigen Chlor am Kopf des Rückflusskühlers über; abdestillierendes Lösungsmittel wird durch den aufgesetzten Kühler, dessen Kühlraum zweckmäßigerweise bis 0° C gehalten wird, kondensiert und in die Apparatur zurückgeführt.

Nach einer Gesamtreaktionszeit von 10 Stunden sind 459 g des Perfluoralkyläthanolgemisches umgesetzt. Ein Protonen-Resonanz-Spektrum der gesamten Reaktionslösung zeigt, dass kein Ausgangsprodukt darin enthalten ist.

Zur Gewinnung des Säurechloridgemisches wird das Lösungsmittel und Reste des darin enthaltenen Chlors bei 47° C abdestilliert; der verbleibende Rückstand wird zur Reinigung einer Destillation im Vakuum unterworfen. Auf diese Weise erhält man bei einem Vakuum von 12 mm Hg und einem Siedintervall von 58 bis 105° C 358,2 g und bei einer weiteren Destillation im Hochvakuum bei 0,2 mm Hg und einem Siedintervall von 70 bis 115° C weitere 93,5 g reinen Säurechlorids. Im zurückbleibenden Destillationsrückstand von ca. 32 g sind aufgrund eines Protonen-Resonanz-Spektrums noch 48%, d. h. ca. 3% des Gesamtanfalles, an den gewünschten Perfluoralkylacetylchloriden erhalten. Die Gesamtausbeute an reinem Säurechloridgemisch beträgt somit etwa 95%, bezogen auf das eingesetzte Perfluoralkyläthanolgemisch.