



(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

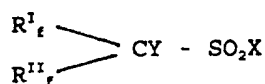
-
- (51) Int.Cl.: C 07 C 303/02, C 07 C 309/80
 (21) Patentansøgning nr: PA 1995 00383
 (22) Indleveringsdag: 1995-04-05
 (24) Løbedag: 1995-04-05
 (41) Alm. tilgængelig: 1996-10-06
 (45) Patentets meddelelse bkg. den: 1998-07-13
 (73) Patenthaver: Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby, Danmark
 (72) Opfinder: John Zavilla, Marievej 14, st., 2950 Vedbæk, Danmark
 Sven Ivar Hommeltoft, Pedersborgvej 9, 3400 Hillerød, Danmark
-

(54) Benævnelse: Fremgangsmåde til fremstilling af fluorerede alkylsulfonylhalider

(56) Fremdragne publikationer:
Ingen

(57) Sammendrag:

Fremgangsmåde til fremstilling af fluorerede alkan-sulfonylhalider med den almene formel:



hvor R^I_f er en fluoreret alkylgruppe, R^{II}_f er en fluoreret alkylgruppe eller fluor, X er et halogenatom og Y er et proton eller et halogenatom,

ved at man omsætter en korresponderende fluoreret umættet carbonhydridforbindelse med et sulfurylhalid, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved at man gennemfører reaktionen i nærvær af i det mindste katalytiske mængder fluoridioner i et opløsningsmiddel, som omfatter forbindelser med en eller flere SO og/eller SO_2 grupper i molekylstrukturen.

Den foreliggende opfindelse angår fremstilling af fluorerede alkylsulfonylhalider, under anvendelse af et specifikt opløsningsmiddel som tilvejebringer høje udbytter ved fremstilling af fluorerede alkylsulfonylhalider.

5 Polyfluoro- og perfluoroalkylsulfonylfluorider kan fremstilles ved en række metoder, såsom elektrokemisk fluorering af korresponderende alkylsulfonylhalider eller cykliske sulfoner under anvendelse af vandfri HF (U.S. patent nr. 2.732.398, DE patentskrift nr. 1.912.738, DE
10 patentskrift nr. 2.725.211, DE patentskrift nr. 4.208.364, DE patentskrift nr. 4.218.562, DE patentskrift nr. 4.226.758) eller elementær fluor (Inorg. Chem. 30 (1991) 789-794).

Det er endvidere kendt at anvende en flertrinssynteseproces, hvor det afsluttende trin er omsætning af det
15 korresponderende perfluoroalkylsulfonylchlorid med cesiumfluorid til syrefluoridet (Zh. Org. Khim. 14 (1978) 275-278). Fremstilling af polyfluorinerede alkylsulfonylfluorider ved tilsætning af sulfurylchloridfluorid til en perfluoro-olefin er anført i U.S. patent nr. 2.877.267. Fremstilling af perfluorerede alkylsulfonylfluorider ved til
20 sætning af sulfurylfluorider til en perfluoro-olefin i nærvær af katalytiske mængder fluoridioner og i et opløsningsmiddel er anført i GB patent nr. 1.189.562, U.S. patent nr. 3.542.864, DE patentskrift nr. 1.668.584 og J.
25 Org. Chem. 33 (1968) 344-346.

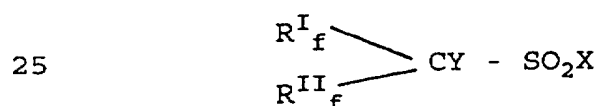
Ved elektrokemisk fluorering er det muligt at fremstille lineære perfluoroalkylsulfonylfluorider med forskellige kædelængder, hvorimod syrefluorider med en
30 forgrenet perfluoroalkylkæde kun kan fremstilles med ringe udbytte. I litteraturen beskrives fremstilling af perfluoro-i-propylsulfonylfluorid ved direkte fluorering af i-propylsulfonylfluorid ved omsætning med elementær fluor (Inorg. Chem. 30 (1991) 789-794).

Reaktionen udføres i en 4-zone kryogenisk reaktor med en reaktionstid på 9 dage, ved en temperatur på mellem $\pm 100^{\circ}\text{C}$ og stuetemperatur og fører til et udbytte på 0.96 g (29%) perfluoro-i-propylsulfonylfluorid.

5 En anden syntesevej til fremstilling af forgrenede perfluoroalkylsulfonylfluorider omfatter tilsætning af sulfurylfluorid til perfluoro-olefiner i et passende opløsningsmiddel og i nærvær af katalytiske mængder fluorioner, f.eks. syntese af perfluoro-i-propylsulfonylfluorid
10 ved tilsætning af sulfurylfluorid til perfluoro-propen, hvor der anvendes forskellige kombinationer af opløsningsmidler og fluordonorer.

Det har nu vist sig at fluorerede alkylsulfonylhalider kan fremstilles med betydelig højere udbytter end
15 ved de kendte processer til omsætning af fluorerede umættede carbonhydrider med sulfurylhalid når reaktionen gennemføres i nærvær af katalytiske mængder fluorsalte og i opløsningsmidler som omfatter forbindelser med indbygget SO_2 - eller -SO- grupper i strukturen.

20 Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til fremstilling af fluorerede alkylsulfonylhalider med den almene formel:



hvor $\text{R}^{\text{I}}_{\text{f}}$ er en fluoreret alkylgruppe, $\text{R}^{\text{II}}_{\text{f}}$ er en fluoreret alkylgruppe eller fluor, X er et halogenatom og Y er et
30 hydrogen eller et halogenatom,

ved at man omsætter en korresponderende fluoreret umættet carbonhydridforbindelse med et sulfurylhalid i nærvær af i det mindste katalytiske mængder fluoridioner i et opløsningsmiddel. Fremgangsmåden er ejendommelig ved at
35 opløsningsmidlet omfatter forbindelser med en eller flere SO og/eller SO_2 grupper i molekylstrukturen.

Opløsningsmidler, der anvendes i de kendte syntese-processer, er dietyleneglykoldimetyleter, acetonitril og N,N-dimetyl formamid, som er aprotpolære opløsningsmidler. Disse opløsningsmidler har en moderat høj dielektrisk konstant og er i stand til at opløse i det mindste katalytiske mængder af inorganiske salte.

De -SO- eller -SO₂- gruppeholdige forbindelser, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har en lignende dielektrisk konstant som ovenfor anførte opløsningsmidler.

Som en teoretisk forklaring kan det højere produktudbytte, som opnås ved anvendelse af -SO- eller -SO₂- gruppeholdige forbindelser som opløsningsmidler ved fremstilling af fluorerede alkansulfonylhalider være baseret på nærvær af -SO- eller -SO₂- grupperne eller mere specifikt på S=O-strukturen, som i sin konfiguration ligner strukturen af sulfurylhalidreagenten og det fluorerede alkylsulfonylhalid produkt.

Typiske -SO- og -SO₂- gruppeholdigeforbindelser, der kan anvendes som opløsningsmiddel ved fremgangsmåden, er alkylsulfonyl- og alkylsulfoxidforbindelser indbefattende sulfuryl- og tionylhalider.

Det mest foretrukne opløsningsmiddel til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er tetrametylsulfon.

Eksempel 1

Fremstilling af perfluoro-i-propylsulfonylfluorid

Anvendte kemikalier

Perfluoro-propen (+29°C), Heraeus. Sulfurylfluorid (kogepunkt: +53°C), syntetiseret i laboratorium. Tetrametylsulfon (99%, smeltepunkt: 28°C, kogepunkt: 285°C), Heraeus, tørret med molekylesiev (3Å). Kaliumfluorid, Riedel-de-Haën, tørret ved 200°C i 48 timer.

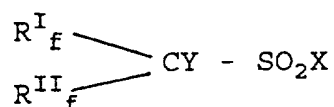
Syntese

I en ren og tør Parr-reaktor (rustfri stål, volumen 2 liter) anbragtes 400 ml tetrametylsulfon sammen med 46 g kaliumfluorid. Reaktoren blev lukket, tørret med nitrogen, evakueret, kølet i en tøris/acetoneblanding og ladet med 565 g sulfurylfluorid. Reaktoren blev opvarmet til 30°C, anbragt i en ovn og herefter opvarmet til 140°C under kraftig omrøring. 635 g perfluoropropen blev overført til reaktoren i løbet af 6 timer, hvilket resulterede i et trykfald fra 6.86 MPa til 3.50 MPa. Reaktionsblandingen blev herefter kølet og destilleret ved atmosfærisk tryk. En produktfraktion blev indvundet i kogepunktsinterval fra 0-39°C som 1032.2 g farveløs væske bestående af $(\text{CF}_3)_2\text{CFSO}_2\text{F}$. Fraktionen indeholdt mindre mængder af $(\text{CF}_3)_2\text{CFH}$. Produktudbyttet var 72%.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af fluorerede alkyl-sulfonylhalider med den almene formel:

5



10 hvor R^I_f er en fluoreret alkylgruppe, R^{II}_f er en fluoreret alkylgruppe eller fluor, X er et halogenatom og Y er et hydrogen eller et halogenatom,

ved at man omsætter en korresponderende fluoreret umættet carbonhydridforbindelse med et sulfurylhalid i
 15 nærvær af i det mindste katalytiske mængder fluoridioner i et opløsningsmiddel, **kendetegnet ved**, at opløsningsmidlet omfatter forbindelser med en eller flere SO og/eller SO₂ grupper i molekylstrukturen.

20 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at opløsningsmidlet omfatter tetrametylsulfon.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at sulfurylhalidet er et sulfurylfluoridhalid.

25

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, sulfurylhalidet er sulfurylfluorid.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at
 30 fluoridet er et alkalimetalfuorid.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at fluoridet er et kaliumfluorid.