

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

① N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 464 246

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②1

N° 80 18780

⑤4 Procédé de préparation de composés fluorocarbonyles à partir d'éthers fluorés.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 71/00, 49/255, 49/88.

②2 Date de dépôt..... 29 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 31 août 1979, n° 071.684.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., résidant aux EUA.

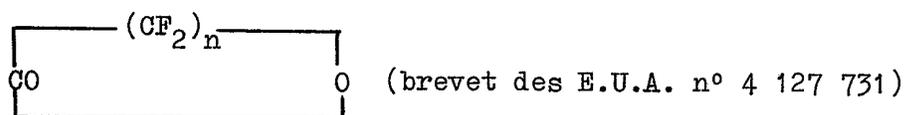
⑦2 Invention de : Daniel Gustav Anderson, David Charles England et Alwin S. Milian Jr.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé catalytique pour préparer des composés carbonylés contenant du fluor à partir de certains éthers fluorés.

La préparation de difluoro-(fluoroformyl)-
 5 acétates de méthyle et d'éthyle $\text{ROOC-CF}_2\text{-COF}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$
 ou $-\text{C}_2\text{H}_5$) en faisant réagir les β -alcoxytétrafluoropropio-
 nates d'alcoyle correspondants avec SO_3 est connue (brevet
 des E.U.A. n° 4 131 740). La préparation de composés
 10 $\text{ROOC-(CF}_2)_n\text{-COF}$ et ROOC-A-COF par alcoolise partielle
 de, respectivement, la lactone



15 où n va de 2 à 4, et le fluorure de diacyle FOC-A-COF où
 A est un groupe perfluorodifonctionnel de 1 à 10 atomes
 de carbone (demande de brevet japonais n° 5340708) a été
 décrite. England et autres (J. Fluorine Chem., 3, 69 (1973)
 décrivent aussi la réaction

20



SbF_5 , SbCl_5 , SbF_3 , SbF_3Cl_2 , SbF_2Cl_3 , des mélan-
 ges de HF et de SbF_5 , SbCl_5 ou SbF_3Cl_2 , des mélanges de
 25 SbF_3 et de SbCl_5 ou SbF_3Cl_2 , et TiF_4 sont des catalyseurs
 connus pour fluorer des composés organiques; A. M. Lovelace
 et autres, "Aliphatic Fluorine Compounds", Reinhold, p. 2,
 7-10 (1958). SbCl_5 , AlCl_3 , TiCl_4 et SnCl_4 sont des cataly-
 seurs acides de Lewis connus pour des réactions d'acyla-
 30 tion. L'acide hexafluoroantimonique (HSbF_6) a été utilisé
 pour la protonation d'oléfines; G. A. Olah et Y. K. Mo,
 Advances in Fluorine Chemistry, 7, 69 (1973). SbF_5 est
 décrit aussi comme catalyseur pour la formation d'hexa-
 fluoroacétone à partir d'oxyde d'hexafluoropropène; C. G.
 35 Krespan et W. J. Middleton, Fluorine Chemistry Reviews,
1, 147 (1967).

TaF_5 et NbF_5 , en combinaison avec HF, ont été

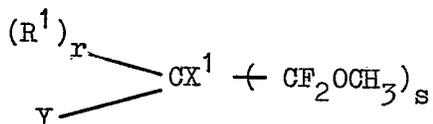
utilisés comme catalyseurs d'isomérisation (brevet des E.U.A. n° 3 948 761).

L'invention concerne un procédé pour préparer des composés carbonylés fluorés caractérisé en ce qu'on met en contact un oxyde de méthyle fluoré contenant au moins un groupe contenant un atome de carbone méthoxylé choisi parmi $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CFOCH}_3$, $-\text{CF}-$ et $-\text{CF}-\underset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_3$;

avec un catalyseur choisi dans le groupe constitué par SbX_5 , TaX_5 , NbX_5 , AsX_5 , BiX_5 , TiX_4 , ZrX_4 , HfX_4 , AlX'_3 , FeX_3 , des mélanges de SbX_3 et de SbX_5 , $\text{ZM}'\text{X}''_6$ et des mélanges de $\text{ZM}'\text{X}''_6$ et de $\text{M}'\text{X}_5$, où M' est Sb ou As; chaque X, indépendamment, est F, Cl, Br ou I; chaque X', indépendamment, est Cl, Br ou I; X'' est F ou Cl; et Z est H, NO, O₂, un métal alcalin ou NY₄ où chaque Y, indépendamment, est H ou un groupe alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone.

Des éthers préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention sont choisis parmi ceux contenant les groupes ci-dessus et comprennent les suivants :

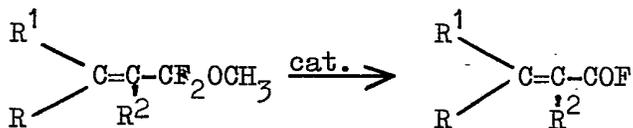
Classe 1. Ethers terminaux saturés de la formule



dans laquelle X¹ est -H ou -F, Y est -F ou -CF₃, r est 0 ou 1, s est 1 ou 2 de manière que r + s = 2, et R¹ est -F, -Cl, -Br, -SO₂F, -COF, -OCH₃, -CN, -CO₂H, -CO₂CH₃, -OC₆F₅, -OR, -SR ou -R où R est un groupe alcoyle fluoré de 1 à 8 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par des atomes d'oxygène de groupes éther ou céto, et contenant éventuellement des substituants fonctionnels choisis dans le groupe constitué par -F, -Cl, -Br, -SO₂F, -COF, -OCH₃, -CN, -CO₂H, -CO₂CH₃ et -OC₆F₅.

Les fluoroéthers de la classe 1, dans la mise en oeuvre de la présente invention, donnent des composés carbonylés qui sont des fluorures d'acide

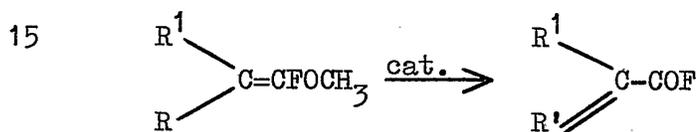
4



5 Classe 5. Ethers terminaux non-saturés en position interne de la formule



dans laquelle R et R¹ sont tels que défini ci-dessus. Ces fluoroéthers donnent des fluorures d'acide

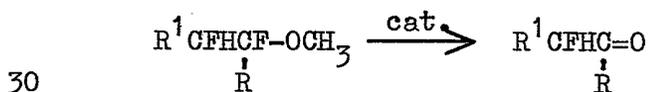


où R' est identique à R à ceci près que le groupe alcoyle est un groupe alcoylidène.

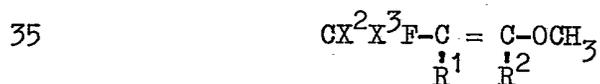
20 Classe 6. Ethers internes saturés de la formule



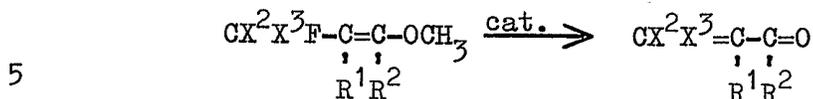
dans laquelle R et R¹ sont tels que défini ci-dessus. Ces fluoroéthers donnent des cétones



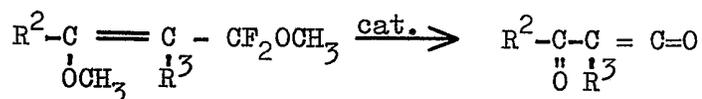
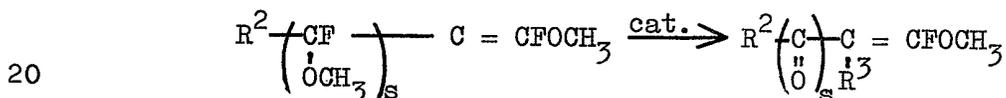
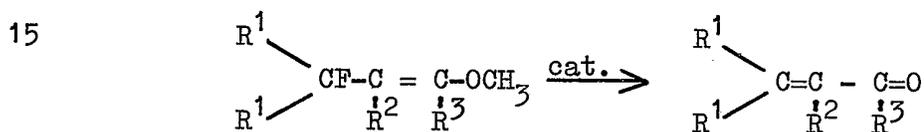
Classe 7.. Ethers internes non-saturés de la formule



dans laquelle X^2 , X^3 , R^1 et R^2 sont tels que défini ci-dessus. Ces fluoroéthers donnent des cétones



Les fluoroéthers qui sont utilisables dans la présente invention sont nombreux et comprennent, d'une façon non-limitative, les mono- et polyéthers des classes 10 1 à 7. Par exemple, les classes supplémentaires suivantes d'éthers contenant les groupes spécifiés donnent aussi des composés carbonylés quand on les met en contact avec les catalyseurs selon la présente invention.



25 Dans ces formules, les symboles R^1 , R^2 et s ont la signification définie ci-dessus; R^3 , indépendamment, a la même signification que R^2 .

Dans la mise en oeuvre de la présente invention, des éthers fluorés des classes 1 à 7 définies ci-dessus, 30 sont mis en contact avec une petite quantité (catalytique) d'un catalyseur approprié indiqué ci-dessus. Le catalyseur peut être l'un quelconque des catalyseurs ci-dessus ou un mélange quelconque de deux ou plusieurs des catalyseurs ci-dessus. Par exemple, des mélanges de $\text{ZM}'\text{X}''_6$ avec $\text{M}'\text{X}_5$ 35 peuvent contenir de 0 à environ 100 moles de $\text{M}'\text{X}_5$ par mole de $\text{ZM}'\text{X}''_6$. Des constituants préférés dans ces mélanges sont HSbX''_6 et SbX''_5 où X'' est F ou Cl. Des mélanges

de SbX_3 avec SbX_5 peuvent contenir d'environ 0,01 à environ 100 moles de SbX_3 par mole de SbX_5 . Eventuellement, n'importe lesquels des catalyseurs indiqués ci-dessus, en particulier ceux qui sont liquides aux températures ordinaires, comme SbF_5 , $SbCl_5$ et $TiCl_4$, peuvent être déposés sur un support inerte comme du graphite.

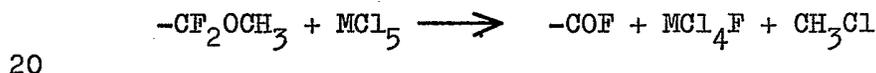
La mise en contact peut être effectuée dans un large intervalle de températures allant d'environ $-20^\circ C$ à environ $200^\circ C$ suivant l'éther de départ et le catalyseur. La température préférée est comprise entre $-10^\circ C$ environ et $150^\circ C$ environ. Les éthers spécialement préférés, le 2,2,3,3-tétrafluoro-3-méthoxypropionate de méthyle et le 3-méthoxytétrafluoropropionitrile, tous deux des éthers de la classe 1, sont de préférence mis en contact entre $60^\circ C$ environ et $140^\circ C$ environ. L'utilisation d'un solvant est facultative; de préférence, un produit de réaction sert de solvant. Le Freon[®] E3, un produit du commerce ayant la formule $F\overline{C}F(CF_3)CF_2O\overline{C}HFCF_3$, et le Rimar 101, un mélange du commerce d'alcoyl-furanne perfluoré et de pyranne sont aussi des solvants utilisables.

La réaction peut être conduite dans un tube scellé ou dans un autre récipient fermé. Le produit de réaction est isolé par distillation. Une opération sous la pression atmosphérique est préférée, mais une réaction dans des récipients fermés, dans lesquels une pression spontanée allant jusqu'à 100 atmosphères peut se développer, est satisfaisante.

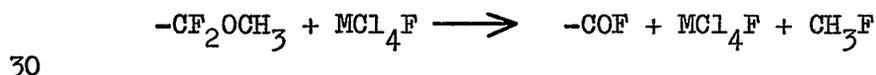
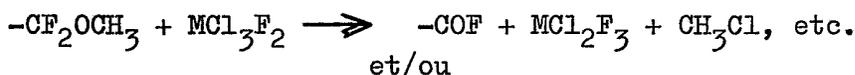
Dans la préparation de composés carbonylés fluorés comme le difluoro(fluoroformyl)acétate de méthyle (2) à partir d'un fluoroéther de la classe 1, il a été nécessaire antérieurement d'utiliser une quantité stoechiométrique d'anhydride sulfurique (SO_3) qui donne un sous-produit corrosif et toxique, CH_3OSO_2F . Le procédé selon la présente invention exige seulement des quantités catalytiques des composés et mélanges catalytiques décrits ci-dessus et les sous-produits CH_3X ou CH_3X' sont

relativement inertes et faciles à séparer du produit carbonylé. Les rendements en produit dans le présent procédé sont généralement supérieurs à 65%. Des rendements de plus de 95% en 2 ont été obtenus en faisant réagir le 5 2,2,3,3-tétrafluoro-3-méthoxypropionate de méthyle 1 en présence de catalyseurs selon la présente invention (Exemple 2C).

Bien que l'on n'envisage nullement que le procédé selon la présente invention soit limité à un mécanisme particulier quelconque, on pense que la transformation des fluoroéthers des classes 1 à 7 définies ci-dessus en composés carbonylés fait intervenir une interaction chimique entre les fluoroéthers et le catalyseur, avec la conséquence que le catalyseur enlève du fluor 15 au fluoroéther. L'équation hypothétique suivante faisant intervenir un chlorure de métal pentavalent, par exemple $SbCl_5$, est illustrative :



L'espèce fluorée MCl_4F , dans des rencontres ultérieures avec du fluoroéther supplémentaire, peut être ou ne pas être progressivement plus fluorée; ainsi, les réactions



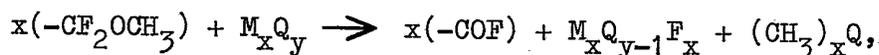
peuvent se produire. Evidemment, les composés complètement fluorés restent d'une composition inchangée comme dans l'équation finale ci-dessus; par exemple



Bien que les matières catalytiques puissent

être ajoutées dans une forme complètement ou partiellement fluorée, il peut être préférable pour des raisons économiques d'introduire, comme catalyseur de départ, des matières non fluorées telles que des chlorures.

5 Les matières utilisables pour introduction comme catalyseurs dans la mise en oeuvre de la présente invention comprennent celles caractérisées d'une façon générale comme contenant une ou plusieurs espèces $M_x Q_y$ où M est un métal choisi de valence y et Q est un radical
10 choisi de valence x, qui peuvent réagir avec les éthers fluorés comme illustré ci-dessus, par exemple



15 et dont les produits de réaction fluorés peuvent réagir de manière similaire avec le fluoroéther, conservant ainsi une activité catalytique, comme expliqué précédemment.

Les catalyseurs satisfaisant à la description ci-dessus comprennent aussi des acides et sels dits complexes ayant la formule $ZM'_x X''_6$ dans laquelle les symboles
20 sont tels que défini ci-dessus, par exemple $NOM'_x X''_6$, $O_2 M'_x X''_6$, $HM'_x X''_6$ et des sels de métaux alcalins, d'ammonium ou d'ammonium quaternaire de $HM'_x X''_6$. On pense que la portion catalytique active dans de tels composés complexes est $M'_x X''_5$ ou l'anion $M'_x X''_6^-$. Les composés complexes peuvent être préférés en raison de meilleures propriétés de solubilité, de viscosité, etc.. On s'attend aussi
25 à ce que les acides et sels complexes d'halogénures de métaux décrits ici, autres que ceux de Sb et As, soient des catalyseurs appropriés du moment que ces composés
30 et leurs dérivés plus fluorés ont une certaine solubilité dans les milieux de réaction.

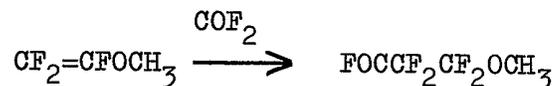
On a découvert des exemples dans lesquels certains chlorures de métaux, à savoir $SnCl_4$, WCl_6 , $MoCl_5$
35 et $GaCl_3$, bien qu'initialement actifs pour effectuer la transformation de fluoroéthers en composés carbonylés, deviennent moins actifs, la transformation de l'éther

devenant progressivement plus difficile. On pense que les dérivés fluorés de ces chlorures de métaux produits dans la réaction réagissent plus lentement avec le fluoroéther, probablement en raison d'une solubilité réduite.

5 Dans un mode de mise en oeuvre préféré de la présente invention, on ajoute HF à SbF_5 , à raison d'une quantité allant jusqu'à un rapport molaire d'environ 1:1, de préférence compris entre 0,01:1 et 0,5:1. HF se combine avec SbF_5 en quantités équimolaires pour former de l'acide
 10 hexafluoroantimonique HSbF_6 , avec le résultat que la viscosité du SbF_5 liquide polymère, normalement visqueux, est très notablement réduite sans perte importante d'activité catalytique. Des mélanges de SbF_5 et de HSbF_6 , formés comme on vient de le décrire, sont considérable-
 15 ment plus faciles à transférer, par exemple à la pompe ou à la seringue, que SbF_5 pur.

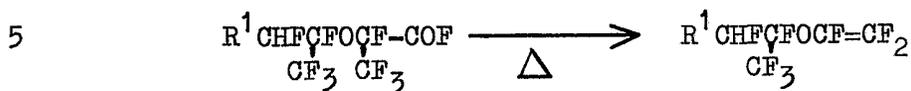
Selon un autre mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, du graphite imprégné de SbX_5 , où X est tel que défini ci-dessus, dans une mesure allant jusqu'à
 20 environ 60% en poids, est utilisé pour catalyser la transformation de fluoroéthers en composés carbonylés en permettant à la vapeur du fluoroéther de venir en contact avec le catalyseur contenu dans un réacteur à lit agité.

Des éthers fluorés utilisables dans la présente
 25 invention sont préparés par des procédés connus comprenant l'addition de méthanol à des fluorooléfines terminales et internes, à des fluoroéthers non-saturés et à des dioléfines terminales; la réaction d'alcoolates de métaux alcalins avec des fluorooléfines; et la réaction de fluoro-
 30 éthers non-saturés avec des réactifs tels que COF_2 pour produire des éthers fonctionnels saturés, par exemple



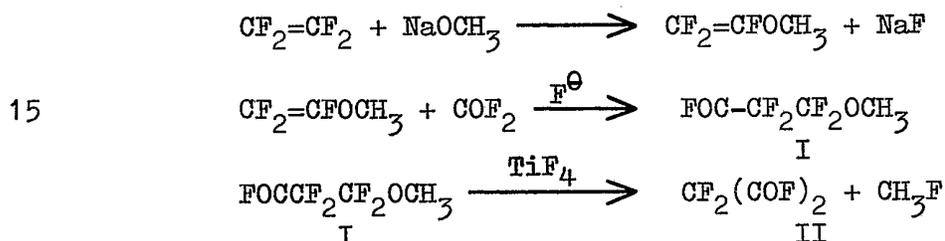
35 Les composés carbonylés fluorés préparés selon la présente invention sont tous utiles. Les produits fluorés d'acide des éthers des classes 1 à 5 peuvent être

et ces fluorures d'acide peuvent être transformés en éthers vinyliques copolymérisables par pyrolyse comme décrit ci-dessus.



Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention. Toutes les températures sont en °C. Toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids, à moins de spécification contraire.

EXEMPLE 1

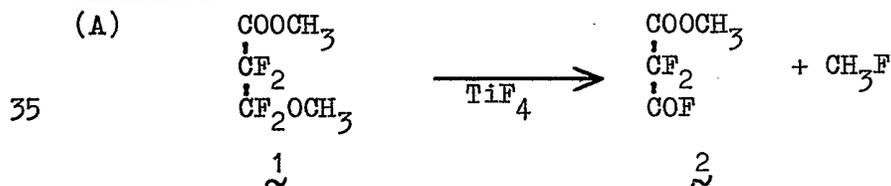


20 Du fluorure de 3-méthoxyperfluoropropionyle (I, 178 g) préparé comme indiqué ci-dessus et du tétrafluorure de titane (189 g) sont chauffés dans un cylindre en acier inoxydable de 2250 cm³ à 175°C pendant 72 heures. On laisse refroidir le cylindre à la température ambiante et les gaz volatils sont transférés sous atmosphère d'azote dans un ballon à fond rond plongé dans un bain carbo-

25 glace-méthanol et relié à un appareil de distillation à basse température. Le gaz qui se dégage est caractérisé par analyse infrarouge comme étant du fluorure de méthyle.

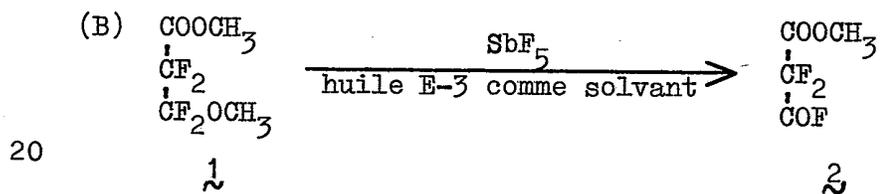
30 On obtient par distillation 111 g (77%) de fluorure de perfluoromalonyle (II), point d'ébullition -9°C.

EXEMPLE 2



Du 2,2,3,3-tétrafluoro-3-méthoxypropionate de méthyle (1, voir brevet des E.U.A. n° 2 988 537; 21 g) et 1 g de TiF_4 sont enfermés dans un tube en verre épais et chauffés au bain de vapeur toute une nuit. On refroidit le tube dans de l'azote liquide, on l'ouvre et on vaporise son contenu, puis on le condense dans un ballon d'appareil à distiller refroidi dans l'azote liquide. La distillation dans un appareil de distillation à basse température donne 3,5 g de fluorure de méthyle (caractérisé par analyse infrarouge et condensé dans un piège à méthanol congelé) et 11,2 g (65%) de difluoro(fluoroformyl)acétate de méthyle (2).

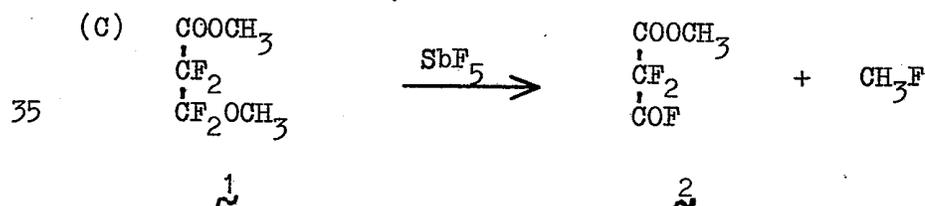
On répète l'expérience ci-dessus en utilisant 12,8 g de SbF_5 comme catalyseur à la place du TiF_4 . On isole 3 g de CH_3F et 13,1 g (76%) de 2.



E-3 est $CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)H$

Point d'ébullition : 152°C

A 15 cm³ d'huile E-3 sous N_2 dans un ballon d'appareil à distiller, on ajoute 2,5 g de SbF_5 et ensuite goutte à goutte en agitant 23 g de 1. Après un faible dégagement de chaleur (38°C), on chauffe le ballon et le dégagement de CH_3F est violent à 60°C. On obtient par distillation 16 g (84,7%) de 2, point d'ébullition 82°C.

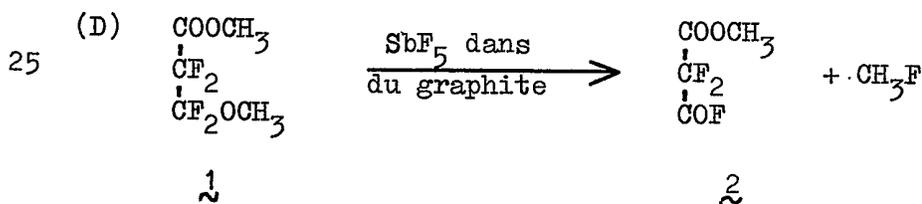


La réaction est conduite dans un ballon de 100 cm³ à trois tubulures équipé d'un thermomètre et d'un entonnoir à robinet et relié à un appareil de distillation à âme tournante de 45,7 cm. Un piège à carboglace-acétone est relié à l'appareil de distillation. Le système est mis sous vide, balayé à l'azote et on introduit dans le ballon comme solvant 25 cm³ (34 g) de 2, sous azote, et ensuite 1,6 g de pentafluorure d'antimoine.

Le produit 2 est ensuite chauffé au reflux (82°C) et on ajoute 1 par l'entonnoir à robinet. Il se produit un dégagement immédiat de fluorure de méthyle et on ajoute 1 à un débit à peu près égal au débit de recueil de 2 à partir de l'appareil de distillation.

En 2 heures environ après addition de 430,9 g de 1, la température dans le ballon monte à 130°C, indiquant que le catalyseur n'est plus actif, et 1 commence à apparaître dans le distillat. On a recueilli 61,1 g de 1 et 333 g de 2, y compris 18 g entraînés dans le piège à carboglace par le fluorure de méthyle dégagé.

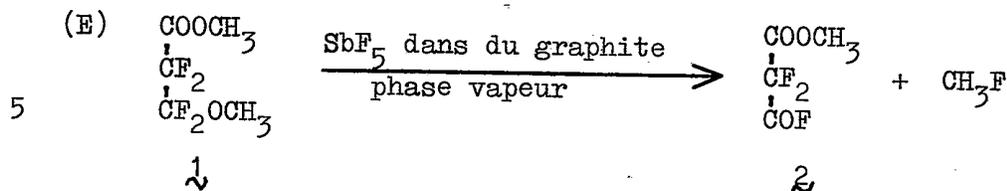
Donc 369,8 g de 1 ont été transformés par 1,6 g de SbF₅ en 299 g de 2 (en tenant compte des 34 g introduits dans le ballon). Le rendement est de 98,5%.



A 4 g de SbF₅ dans du graphite (à 46%, provenant de l'Alpha Division de la Ventron Corporation) sous azote dans un ballon d'appareil de distillation on ajoute 35 g de 1. On chauffe le mélange et du fluorure de méthyle se dégage, commençant à 80°C environ. On obtient par distillation 25,4 g (88,5%) de 2.

Quand on utilise moins de catalyseur (70 g de 1 avec 1 g de catalyseur), la réaction se développe bien

mais exige une température plus élevée (112°C environ).

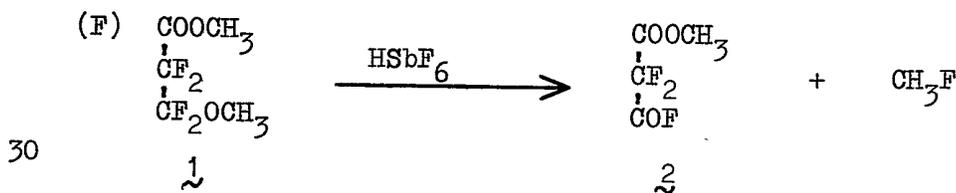


10 On utilise un réacteur à lit agité, constitué d'un tube de quartz monté verticalement de 2,5 cm de diamètre × 46 cm de longueur avec au-dessous du centre une vis en acier inoxydable entraînée par moteur. Deux entrées au sommet du tube permettent l'introduction d'un lent courant d'azote et d'une seringue hypodermique de 50 cm³ entraînée par une pompe Sage. Le tube est chauffé par

15 un four électrique du type à fente. Les gaz qui se dégagent sont passés à travers les pièges refroidis par carbo-glace-acétone. Le tube est garni de 46 g de SbF₅ dans du graphite (à 46% provenant de l'Alpha Division de la Ventron Corporation).

20 A partir de 59 g de 1 (point d'ébullition 135°C) passés sur le lit agité à 150°C, on obtient, par distillation de la matière recueillie dans les pièges, 31 g (64,6%) de 2 (point d'ébullition 82°C) et un résidu de 4,5 g. Le résidu contient CF₂(COOCH₃)₂ caractérisé par chromatographie en phase gazeuse.

25



On prépare de l'acide hexafluoroantimonique (HSbF₆) en refroidissant dans un bain d'eau glacée 37,15 g (0,171 m) de pentafluorure d'antimoine (SbF₅) dans un

35 flacon en matière plastique, en ajoutant 3,48 g (0,174 m) de gaz fluorhydrique (HF) et en mélangeant bien.

Un ballon de 100 cm³ à trois tubulures est équipé

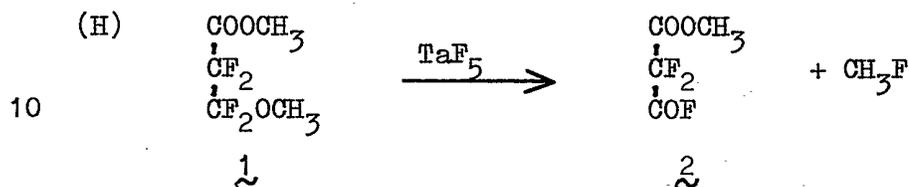
d'un thermomètre, d'un entonnoir à robinet et d'une colonne à distiller de 15 cm non garnie avec condenseur à eau et un récipient de recueil refroidi à la glace. Le système est mis sous vide, balayé à l'azote et on ajoute
5 dans le ballon environ 50 cm³ (67 g) de 2, puis 0,89 g d'acide hexafluoroantimonique.

La solution est ensuite chauffée au reflux et on ajoute 1 goutte à goutte à un débit à peu près égal au débit de distillation de 2 dans le récipient de recueil.
10 La température initiale dans le ballon tombe de 87 à 80°C et monte ensuite lentement jusqu'à ce qu'on arrête l'addition de 1 (211,5 g au total) à une température du ballon de 104°C. La distillation est arrêtée quand il reste dans le ballon un résidu de 5,5 g (CF₂(COOCH₃)₂ contenu)
15 et qu'on a recueilli 236 g dans le récipient de recueil. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique que le distillat est constitué de 96,8% de 2 et de 3,2% de 1. Donc, le rendement, en tenant compte du 1 récupéré (7,5 g) et des 67 g de 2 utilisés comme solvant, est de
20 161,4 g de 2 (96,4%).

Le pentafluorure d'antimoine pur est un liquide polymère visqueux, très difficile à transférer, par exemple, par seringue hypodermique. Quand on le mélange avec de l'acide fluorhydrique, même en petites quantités, il
25 se forme du HSbF₆ et des chaînes polymères sont détruites, ce qui réduit la viscosité. Le pentafluorure d'antimoine, HSbF₆ et leurs mélanges sont équivalents en activité catalytique pour la réaction ci-dessus. En plus des composés purs, on a utilisé efficacement des quantités
30 catalytiques provenant de trois lots de 1000 g de SbF₅ contenant 5, 20 et 25 g, respectivement, d'acide fluorhydrique pour réduire la viscosité.

(G) En utilisant l'appareil décrit dans la partie 2(F), on introduit 2,5 g de TiF₄ dans le ballon et ensuite
35 66 g de 1. Quand on chauffe et qu'on agite, du fluorure de méthyle se dégage et on recueille 2 à partir de l'appareil de distillation. On continue à chauffer jusqu'à ce

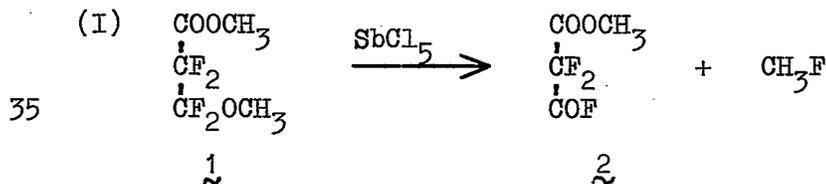
qu'il reste seulement une petite quantité de résidu dans le ballon qui est alors refroidi et on ajoute encore 24 grammes de 1. Après cette transformation, on ajoute une autre charge de 65 g de 1 au résidu dans le ballon et on continue la réaction. Un total de 155 g de 1 est transformé en 108 g (85%) de 2 par les 2,5 g de tétrafluorure de titane chargés initialement.



Un mélange de 0,62 g de TaF₅ (pentafluorure de tantale) et de 89 g de 1 est agité et chauffé dans un ballon de 100 cm³ à trois tubulures relié à un appareil de distillation à âme tournante et équipé d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique. Du fluorure de méthyle commence à se dégager vers 100°C et le contenu du ballon est chauffé au reflux à 110°C, tandis que 2 est recueilli à une température de tête de 70-80°C suivant la vitesse de dégagement du fluorure de méthyle. On recueille un total de 65 g (87%) de 2 et ensuite on obtient par distillation sous vide 7 g de CF₂(CO₂CH₃)₂ (difluoromalonate de méthyle).

La température maximale du ballon est de 150°C. Après refroidissement du ballon, on ajoute encore 81 g de 1 au résidu sans catalyseur supplémentaire. Un chauffage à 130°C cause un dégagement de fluorure de méthyle et 2 est recueilli comme ci-dessus. La production de 2 pur est de 58,5 g (88%) avec 8 g de CF₂(COOCH₃)₂.

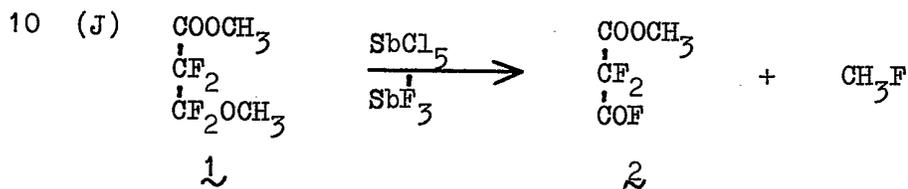
Un total de 170 g de 1 est transformé (exigence en catalyseur 0,36% en poids).



Un mélange de 68,6 g de 1 et de 0,67 g de SbCl_5 dans un ballon d'appareil de distillation quand on le chauffe à 100°C environ commence à libérer du fluorure de méthyle gazeux et la température commence à baisser.

5 Le mélange est ensuite chauffé au reflux à 88°C environ tandis que 2 distille à une petite vitesse.

On recueille 49,5 g (87,9%) de 2 et 4,5 g de $\text{CF}_2(\text{COOCH}_3)_2$.



15 Un mélange de 1,38 g de SbCl_5 , de 1 g de SbF_3 et de 5 cm^3 (8 g) de 1 est enfermé dans un tube en verre scellé. Du fluorure de méthyle se dégage à la température ambiante et après chauffage pendant 2,5 heures au bain de vapeur, le produit, analysé par chromatographie en

20 phase gazeuse, est constitué de 74% (4,9 g) de 2, 0% de 1 et 26% de $\text{CF}_2(\text{COOCH}_3)_2$.

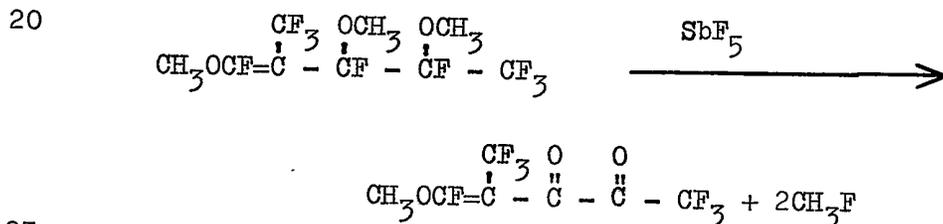
(K)-(R) On utilise des catalyseurs supplémentaires pour la transformation de 2,2,3,3-tétrafluoro-3-méthoxypropionate de méthyle (1) en difluoro(fluoroformyl)acétate de

25 méthyle (2) en utilisant un système de réaction sensiblement tel que décrit dans l'exemple 2C. On indique dans le tableau ci-dessous les catalyseurs, leurs quantités, les quantités des corps en réaction utilisés et des produits recueillis, la température et la durée de réaction.

30

35

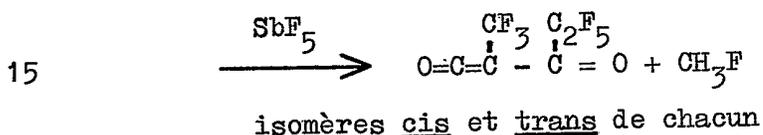
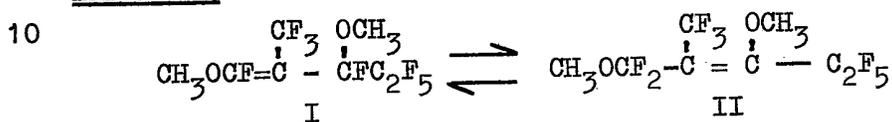
Ex.	Catalyseur			Réaction			
	Composé	Poids (g)	1 (g)	2 (g)	%	Température (°C)	Durée (h)
2K	ZrCl ₄	1,0	67,8	49,0	88	120-135	6
5 2L	NbF ₅	1,79	676,5	544,7	98	92-130	10
2M	AsF ₅	7,0	185,2	138,6	91	85	1
2N	AlCl ₃	0,97	68,3	51,3	91,5	120	3
2O	HfCl ₄	1,0	71,3	52,7	90	120	6
2P	TaCl ₅	1,23	69,2	51,3	90	120	1
10 2Q	TiCl ₄	1,0	68,0	54,0	97	115-125	0,5
2R	FeCl ₃	6,7	61,5	35,0	96	135	6
2S	NbI ₅	1,1	69,7	56,6	99	135	0,5
2T	NbBr ₅	2,7	67,0	53,1	96,5	120	0,5
2U	AlI ₃	8,7	61,5	47,2	93,5	125	1
15 2V	AlBr ₃	1,95	70,3	55,2	96	130	3
2W	TiBr ₄	4,0	64,5	49,8	94	98	0,5
2X	NO ₂ SbF ₆	1,0	67,8	53,0	95	70-100	0,5

EXEMPLE 3

La réaction du dimère cinétique d'hexafluoropropène (CF₃)₂CF=CF₂ avec le méthylate de sodium dans du méthanol est rapportée comme donnant principalement du 1,3,4-triméthoxy-2-trifluorométhyl-1,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-pentane (N. Ishikawa et A. Nagashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 49 (2), 504 (1976)).

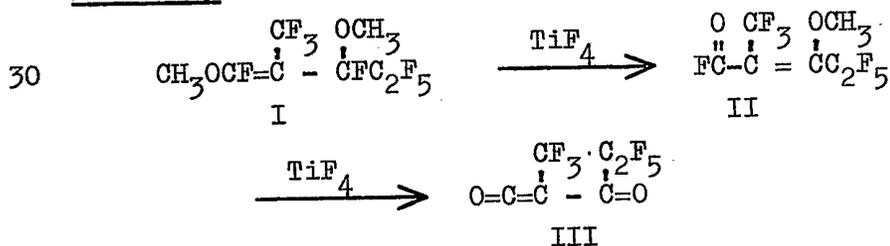
A 14,5 g de pentafluorure d'antimoine dans un ballon d'appareil de distillation sous azote, on ajoute lentement 75 g du composé triméthoxy préparé comme décrit dans la référence ci-dessus. Du fluorure de méthyle se dégage et on obtient le produit par distillation, à des températures principalement de 32 à 75°C sous 55 mm. Cette

matière est ensuite refroidie, mélangée avec une quantité supplémentaire de 5,5 g de SbF_5 et redistillée. On obtient 24,5 g de la méthoxy dicétone ci-dessus, point d'ébullition $91^\circ\text{C}/60\text{ mm}$, indice de réfraction $n_D^{25} = 1,3648$. Infra-rouge $5,40/\mu$ et $5,95/\mu$ ($\text{C}=\text{O}$). La résonance magnétique protonique et celle du fluor sont compatibles avec la structure ci-dessus et l'analyse élémentaire est en accord avec la formule $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_7\text{O}_3$.

EXEMPLE 4

Le mélange en équilibre ci-dessus de dérivés diméthoxy est préparé par la réaction du dimère d'hexafluoropropène, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{F}_5$, avec le méthylate de sodium dans du méthanol, comme décrit par N. Ishikawa et A. Nagashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 49 (2), 505 (1976).

Le mélange isomère (73 g) est ajouté à 4,4 g de SbF_5 dans un ballon d'appareil de distillation et chauffé. Du fluorure de méthyle se dégage et on obtient par distillation 42,9 g (66,6%) de l'acylcétène ci-dessus, point d'ébullition $80-81^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 5

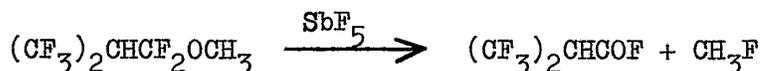
L'éther méthylique I ci-dessus (34 g) est ajouté à 2,3 g de TiF_4 dans un ballon d'appareil de distillation et on chauffe le mélange. Du fluorure de méthyle se dégage

et on obtient par distillation 26,3 g de produit qui est dans une large mesure le fluorure d'acide II ci-dessus, point d'ébullition 103°C. La structure II est confirmée par analyse IR (5,36/ μ COF, 5,99/ μ C=C) et par résonance magnétique nucléaire, et l'analyse élémentaire est compatible avec la formule $C_7H_3F_9O_6$.

Une partie du produit ci-dessus (19,6 g) est rechargée dans le ballon de l'appareil de distillation avec 2,5 g de TiF_4 et chauffée de nouveau. Il se dégage encore du fluorure de méthyle et on obtient 15,7 g de produit distillant principalement à 79°C et qui est caractérisé par analyse infrarouge comme étant l'acylcétène III ci-dessus.

EXEMPLE 6

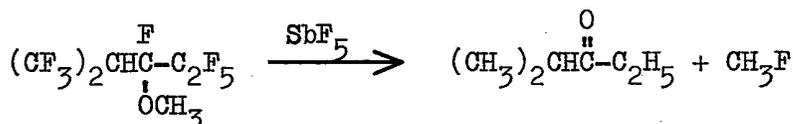
15



L'éther ci-dessus (77 g), préparé par barbotage de perfluoroisobutène dans du méthanol, est placé dans un ballon de 100 cm³ à trois tubulures relié à un appareil de distillation à âme tournante et équipé d'un thermomètre et d'un entonnoir à robinet. Un piège à carboglace-acétone est relié à l'appareil de distillation. Après refroidissement de l'éther à -40°C, on ajoute 2,23 g de SbF_5 et on enlève le bain de refroidissement. Une réaction commence (dégagement de CH_3F) au-dessous de la température ambiante et une quantité considérable de produit est entraînée dans le piège à carboglace. Quand le dégagement de gaz est terminé, le liquide présent dans le piège est transféré avec précaution dans le ballon et la distillation donne alors 55,3 g de fluorure d' α -hydrohexafluoroisobutyroyle, point de fusion 30-33°C.

EXEMPLE 7

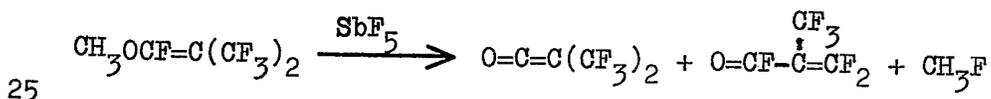
35



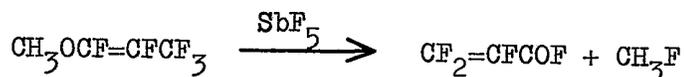
Un ballon de 100 cm³ à trois tubulures est relié à un appareil de distillation à âme tournante, équipé d'un thermomètre et d'un entonnoir à robinet, mis sous vide et balayé à l'azote. On y introduit l'éther ci-dessus
 5 (38 g), on le refroidit avec un bain de carboglace-acétone et ensuite on ajoute 1,0 g de SbF₅. Tandis qu'on passe à la température ambiante, du fluorure de méthyle se dégage rapidement. Quand le dégagement est terminé, on chauffe pour faire distiller la cétone ci-dessus, point d'ébul-
 10 lition 60°C, 30 g (88%).

Le ballon est ensuite refroidi à la température ambiante et on ajoute encore de l'éther (30,5 g) goutte à goutte par l'entonnoir, en agitant. La réaction (dégagement de CH₃F) est violente, le résidu insoluble dans
 15 le ballon servant de catalyseur. Quand le dégagement de gaz est terminé, on chauffe le ballon et on recueille 20 g de cétone. On refroidit ensuite le ballon, on ajoute le contenu du piège à carboglace-acétone relié à l'appareil de distillation et on distille pour obtenir 5 g supplémentaires de cétone. La production totale est donc
 20 de 57 g (92,7%).

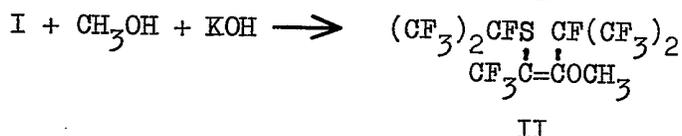
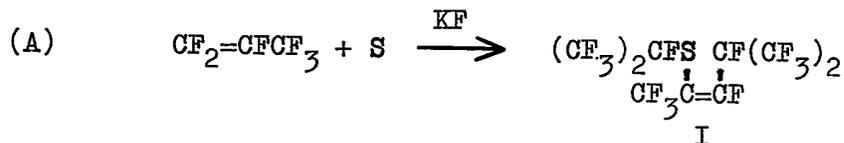
EXEMPLE 8



L'éther méthylique ci-dessus (29 g) et du pentafluorure d'antimoine (2,4 g) sont mélangés à froid dans un ballon d'appareil de distillation. Du gaz (CH₃F) se dégage à la température ambiante et on recueille 23 g
 30 de matière dans un piège à carboglace-acétone relié à l'appareil de distillation. La redistillation de cette matière dans un appareil à distiller à basse température donne 8,5 g (35,4%) de bis(trifluorométhyl)cétène, point d'ébullition 5°C, et 9,0 g (37,5%) de fluorure de perfluorométhacryloyle, point d'ébullition 52°C. Les produits
 35 sont encore caractérisés par analyse infrarouge.

EXEMPLE 9

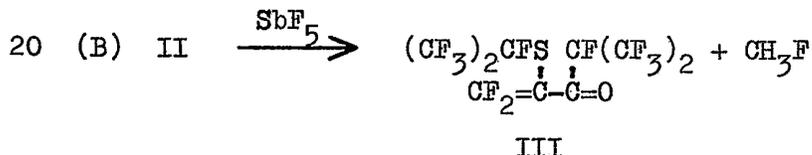
5 L'éther méthylique ci-dessus (20 g), préparé
à partir d'hexafluoropropène et de méthylate de sodium,
est refroidi dans un ballon d'appareil à distiller avec
un bain à carboglace-acétone et agité tandis qu'on ajoute
2,8 g de SbF_5 . Quand on chauffe, une réaction exothermi-
10 que se produit (temp. maximale 30°C) et la distillation
donne 7,8 g de produit, point d'ébullition $70-85^\circ\text{C}$. Le
piège à carboglace-acétone relié à l'appareil à distil-
ler recueille 7,5 g de $\text{CF}_2=\text{CFCOF}$ (fluorure de perfluoro-
acryloyle) (point d'ébullition 25°C), caractérisé par
15 infrarouge.

EXEMPLE 10

25 Du fluorure de potassium (25 g) est séché sous
vide dans un ballon de 3 litres à trois tubulures par
chauffage avec un pistolet à air chaud sous vide. Après
refroidissement et balayage à l'azote, on ajoute 64 g
(2 m) de soufre (séché sous vide) et 200 cm^3 de diméthyl-
30 formamide purifié, on tare le ballon, on le met sous vide,
on le met sous pression avec de l'hexafluoropropène (HFP)
(pression maintenue automatiquement à 740 mm environ) et
on l'agite énergiquement. Après chauffage à 75°C pour
faire démarrer la réaction, cette dernière est exothermi-
35 que et fait monter la température à 83°C . On arrête la
réaction alors qu'elle n'est pas terminée (856 g de HFP
absorbés) et on la fait démarrer de nouveau le lendemain

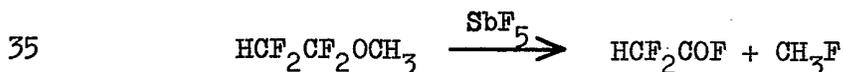
matin après addition de 25 g de catalyseur frais. Une quantité supplémentaire de 151 g de HFP est absorbée, donnant un total de 1007 g (6,7 m). Le mélange est lavé trois fois à l'eau et ensuite avec H₂SO₄ concentré. On obtient 707 g (75%) de I ci-dessus (isomères cis et trans), point d'ébullition 130-134°C.

Une solution de 132 g de KOH à 85% (2 m) dans 500 cm³ de méthanol est refroidie à -30°C et on ajoute lentement 250 g (0,5 m) du sulfure de vinyle I. Une fois l'addition terminée, on supprime le refroidissement et on continue l'agitation. Au cours de la réaction exothermique, on refroidit le mélange suivant le besoin de façon à maintenir la température au-dessous de 50°C. Après agitation pendant une heure à la température ambiante, on verse le mélange dans de l'eau froide, la couche lourde est lavée à l'eau, séchée et distillée. On obtient 21 g (8,5%) de produit, point d'ébullition 65-70°C/8,5 mm, formé dans une large mesure de II ci-dessus.



Un mélange (100 cm³) de produits de la partie A contenant le produit II est traité par 5 cm³ de SbF₅ et rapidement distillé. On répète cela trois fois, et la distillation donne alors une fraction, 5,7 g, point d'ébullition 110°C, qui est constituée de 90% de III. IR : 5,70 μ (C=O) et 5,95 μ (C=C). La résonance magnétique du fluor est compatible avec la structure III; l'analyse élémentaire et l'analyse par spectrométrie de masse sont compatibles avec la formule C₉F₁₆SO.

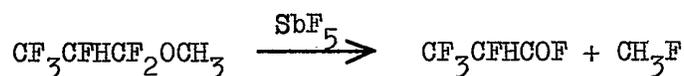
EXEMPLE 11



L'éther ci-dessus (32,5 g, préparé par l'addition catalysée par une base de méthanol à du tétrafluoroéthylène) dans un ballon d'appareil de distillation est refroidi dans un bain carboglace-acétone et on ajoute
 5 1,81 g de SbF_5 . On agite le mélange pendant 3 heures avec un piège à carboglace-acétone relié à l'appareil de distillation tout en permettant un retour à la température ambiante. La totalité du mélange à l'exception du SbF_5 se volatilise dans le piège. Une redistillation dans un
 10 appareil de distillation à basse température donne 12,3 g de fluorure de difluoroacétyle, point d'ébullition 0°C environ, caractérisé par analyse infrarouge, et 13,6 g de matière de départ récupérée, point d'ébullition 33°C .

EXEMPLE 12

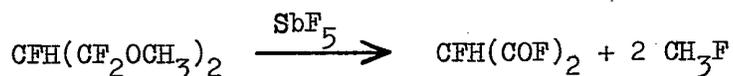
15



L'éther méthylique ci-dessus (49,5 g, préparé par la réaction d'hexafluoropropène avec le méthylate
 20 de sodium dans du méthanol) dans un ballon d'appareil à distiller est refroidi dans un bain carboglace-acétone et on ajoute 2,70 g de SbF_5 . On agite le mélange dans l'appareil, un piège à carboglace-acétone étant relié à l'appareil de distillation, et on enlève le bain de refroidissement. Le dégagement de CH_3F est vigoureux au-
 25 dessous de la température ambiante. On chauffe le mélange jusqu'à ce que tout le produit soit recueilli dans un piège à carboglace-acétone. La matière dans le piège est redistillée dans un appareil de distillation à basse tem-
 30 pérature pour donner 33 g (82%) de fluorure de 2,3,3,3-tétrafluoropropionyle, point d'ébullition 25°C .

EXEMPLE 13

35

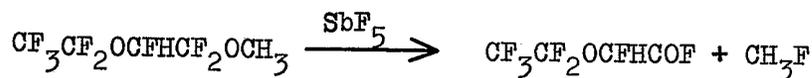
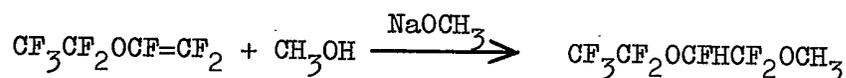


L'éther ci-dessus (15 g, un sous-produit de la réaction d'hexafluoropropène avec le méthylate de sodium

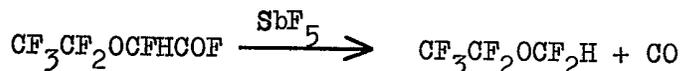
dans du méthanol) dans un ballon d'appareil de distillation est refroidi dans un bain carboglace-acétone et on ajoute 2,52 g de SbF_5 . On agite le mélange dans l'appareil de distillation avec le bain de refroidissement enlevé. Un dégagement vigoureux de fluorure de méthyle commence au-dessous de 0°C . On obtient ensuite par distillation 8,2 g (84%) du fluorure de diacide ci-dessus, point d'ébullition 72°C .

EXEMPLE 14

10



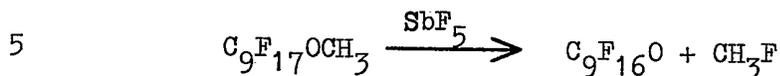
15



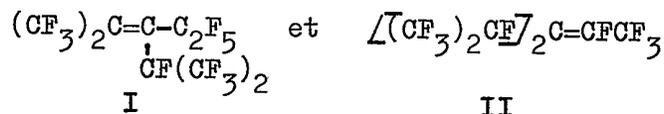
A une solution agitée de méthylate de sodium à 5% dans du méthanol, on ajoute de l'oxyde de perfluoroéthyle et de vinyle gazeux en refroidissant ($40-50^\circ\text{C}$).

20 Le produit éther méthylique brut est lavé à l'eau et distillé, point d'ébullition 70°C .

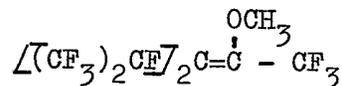
L'éther méthylique ci-dessus (40 g) dans un ballon d'appareil de distillation est refroidi dans de la carboglace et on ajoute 3,28 g de SbF_5 . On agite le mélange et on le chauffe dans un appareil de distillation à âme tournante avec un piège à carboglace-acétone relié. Le dégagement de fluorure de méthyle est vigoureux à la température ambiante. On combine le distillat et la matière présente dans le piège à carboglace-acétone et on les redistille dans un appareil de distillation à basse température. On recueille 8,1 g (27%) de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, point d'ébullition principalement -12°C , et 20,7 g (60%) de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCOF}$, point d'ébullition $50-52^\circ\text{C}$. Les structures sont confirmées par résonance magnétique protonique et résonance magnétique du fluor.

EXEMPLE 15

Un mélange de 200 cm³ de méthanol et de 225 g de mélange d'isomères de trimère d'hexafluoropropène (C₉F₁₈, voir W. Brunskill, W. T. Flowers, R. Gregory et R. N. Hazeldine, Chem. Communications, 1444 (1970)) de structure probable

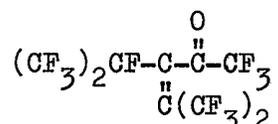
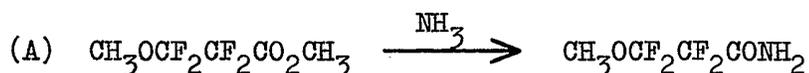


15 est agité et refroidi entre -30 et -20°C tandis qu'on ajoute goutte à goutte une solution de 60 g de méthylate de sodium dans 400 cm³ de méthanol. Après retour à la température ambiante, on verse le mélange dans de l'eau, on le traite par extraction au chlorure de méthylène et on le lave avec HCl dilué. La distillation donne 176 g de dérivé méthoxy, point d'ébullition 80-90°C/40 mm, un mélange d'au moins deux isomères (contenant l'éther méthylique non-saturé, C₉F₁₇OCH₃) par chromatographie en phase gazeuse. L'éther méthylique non-saturé C₉F₁₇OCH₃ semble 25 résulter de la structure II ci-dessus et on pense qu'il a la structure



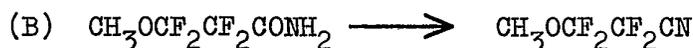
30 Le mélange ci-dessus (50 g) dans un ballon d'appareil de distillation est refroidi dans un bain d'eau glacée et on ajoute 5,16 g de pentafluorure d'antimoine (SbF₅). On chauffe le mélange dans un appareil de distillation et un dégagement violent de fluorure de méthyle 35 commence à 50°C environ. On obtient par distillation 8,3 g de vinyl cétone C₉F₁₆O bouillant principalement à 100°C et 35 g de matière bouillant à des températures plus éle-

vées qui est traitée de nouveau avec 6,05 g de SbF_5 et on obtient encore par distillation 10,4 g de la vinyl cétone $\text{C}_9\text{F}_{16}\text{O}$. La vinyl cétone absorbe à $5,60/\mu$ dans l'infrarouge. L'analyse élémentaire est compatible avec la formule $\text{C}_9\text{F}_{16}\text{O}$. On pense que la vinyl cétone a la structure

10 EXEMPLE 16

Une solution de 140 g (0,74 mole) de 3-méthoxy-tétrafluoropropionate de méthyle dans 100 cm^3 d'éther est traitée à 0°C par 15,3 g (0,90 mole) de NH_3 . Le mélange visqueux résultant est agité à 25°C toute une nuit et évaporé à sec à 25°C (10 mm). Le résidu brut est ensuite recristallisé à partir d'éther/hexane pour donner 123,6 g (95%) de 3-méthoxytétrafluoropropionamide, point de fusion $78-80^\circ\text{C}$. Un échantillon pur pour analyse est recristallisé à partir d'éther/hexane, point de fusion $83-85^\circ\text{C}$. IR (KBr): 2,95, 3,02 et 3,10 (NH_2), 3,37 et 3,49 (CH saturé), 5,92 (C=O), 6,19 (NH_2), $7,5-10/\mu$ (CF, C-O). RMN (CD_3)₂(CO): ^1H 6,67 (large, 2H, NH_2) et 3,66 ppm (s, 3H, OCH_3): ^{19}F - 120,6 (t, J_{FF} 4,7 Hz, 2F, CF_2) et -121,8 ppm (t, J_{FF} 4,7 Hz, de d, J_{HF} , 2,1 Hz, 2F, CF_2). L'analyse élémentaire est compatible avec la formule $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_4\text{NO}_2$.

30



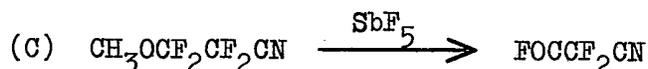
Une solution de 52,5 g (0,30 mole) de l'amide de la partie A dans 200 cm^3 de diglyme est agitée à -10°C tandis qu'on ajoute 47,5 g (0,60 mole) de pyridine et ensuite 63,0 g (0,30 mole) d'anhydride trifluoroacétique. On enlève le bain de refroidissement et on agite le mélange

35

à 25°C environ pendant 2 heures. L'évaporation des matières volatiles à 40°C (4,5 mm) donne 42,7 g de produit brut, que l'on distille pour obtenir 36,5 g (77%) de 3-méthoxytétrafluoropropionitrile, point d'ébullition 53°C.

- 5 IR (sans solvant) : 3,36 et 3,48 (CH saturé), 4,42 (CN), 8-10/ μ (CF, C-O). RMN : ^1H 3,78 ppm (s, OCH_3) : ^{19}F -93,2 (t, J_{FF} 6,3 Hz, 2F, CH_2) et -108,8 ppm (t, J_{FF} 6,3 Hz, 2F, CF_2). L'analyse élémentaire est compatible avec la formule $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_4\text{NO}$.

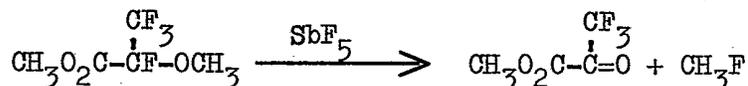
10



- Un mélange de 5,5 g de SbF_5 et de 22 g de 3-méthoxytétrafluoropropionitrile préparé comme dans la
15 partie B est chauffé au reflux pendant 0,5 heure dans un ballon à trois tubulures équipé d'un entonnoir à robinet, d'un agitateur magnétique et d'un condenseur à eau auquel est relié un piège à carboglace. Seulement une très petite
20 quantité de matière est recueillie dans le piège. On ajoute ensuite par l'entonnoir à robinet dans le ballon chauffé au reflux un total de 13,5 g de SbF_5 .

- La matière recueillie dans le piège à carboglace est distillée pour donner 3 g (17%) de $\text{NC-CF}_2\text{COF}$ (fluorure de 2-cyanodifluoroacétyle), point d'ébullition 0°C environ.
25

EXEMPLE 17



- 30 Dans un ballon de 300 cm^3 à trois tubulures, balayé à l'azote, équipé d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre, d'un entonnoir à robinet égalisateur de pression et d'une colonne de Vigreux de 15,2 cm surmontée
d'un piège refroidi à la carboglace et d'un barboteur
35 d'azote, on introduit 100 g de solvant Rimar 101 (30-35% de perfluoro-2(n-butyl)furanne, 55-60% de perfluoro-2(n-propyl)pyranne, 5-15% de composés perfluorés non-identifiés,

un produit de Rimar SpA, Italie) et 6 g de SbF_5 , on agite le mélange et on le chauffe à 95°C . On ajoute lentement 102,8 g de 2-méthoxytétrafluoropropionate de méthyle. Un gaz se dégage. On maintient la température du ballon à 5 84- 90°C . Le produit gazeux est recueilli et identifié par IR comme étant dans une large mesure du fluorure de méthyle.

Le liquide résiduel est refroidi à la température ambiante et distillé dans une colonne à âme tournante 10 de Pt, de 7,6 cm. On recueille 119,3 g d'une fraction bouillant à 80°C qui est identifiée par chromatographie en phase gazeuse et IR comme un azéotrope de Rimar 101 et de 2-oxo-3,3,3-trifluoropropionate de méthyle.

Les exemples 2C, 2F, 2I et 2Q représentent le 15 meilleur mode de mise en oeuvre envisagé pour la présente invention.

Applications industrielles

Les éthers des classes 1 à 5 sont transformés en fluorures d'acide fluorés par le procédé selon la présente invention. Les éthers de la classe 6 sont transformés en cétones qui peuvent être transformées à leur tour en fluorures d'acide par des procédés connus. Ces fluorures d'acide sont des produits intermédiaires pour la production d'éthers vinyliques fluorés à partir desquels on 25 peut préparer des copolymères utiles comme huiles et graisses stables, élastomères et pellicules.

Les éthers de la classe 3 donnent des fluorures d'acide non-saturés en position terminale qui peuvent être copolymérisés directement en fluoropolymères utiles 30 ou transformés en éthers vinyliques; des copolymères préparés à partir de ces derniers contiennent des doubles liaisons terminales spécialement utiles pour durcir ces copolymères en élastomères ou articles de forme déterminée durables. Les éthers des classes 4 et 5 fournissent 35 une insaturation interne qui peut être utilisée de manière similaire comme sites de durcissement dans des copolymères préparés à partir d'éthers vinyliques dérivés d'éthers des

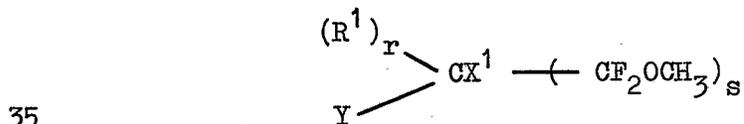
classes 4 et 5.

Les éthers de la classe 7, dans la mise en oeuvre de la présente invention, donnent des cétones non-saturées en position terminale qui peuvent être copolymérisées en copolymères fluorés utiles comme huiles et graisses stables, élastomères et pellicules.

Des éthers préférés dans la mise en oeuvre de la présente invention sont ceux de la classe 1. On préfère spécialement le 2,2,3,3-tétrafluoro-3-méthoxypropionate de méthyle (Exemple 2) et le 3-méthoxy tétrafluoropropionitrile (Exemple 16). Ces éthers donnent, respectivement, du difluoro(fluoroformyl)acétate de méthyle, un produit intermédiaire dans la préparation de copolymères d'éthers vinyliques fluorés qui sont spécialement utiles comme membranes dans des cellules d'électrolyse à chlore-alcali; et du fluorure de cyanodifluoroacétyle, un produit intermédiaire dans la préparation de fluoroélastomères durcissables.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer des composés carbonylés fluorés, caractérisé en ce qu'on met en contact un éther méthylique fluoré contenant au moins un groupe contenant un atome de carbone méthoxylé choisi parmi $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $=\text{CFOCH}_3$, $-\overset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$, et $-\overset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ avec un catalyseur choisi dans le groupe constitué par SbX_5 , TaX_5 , NbX_5 , AsX_5 , BiX_5 , TiX_4 , ZrX_4 , HfX_4 , AlX'_3 , FeX_3 , des mélanges de SbX_3 et de SbX_5 , $\text{ZM}'\text{X}''_6$ et des mélanges de $\text{ZM}'\text{X}''_6$ et de $\text{M}'\text{X}_5$ où M' est Sb ou As; chaque X, indépendamment, est F, Cl, Br ou I; chaque X', indépendamment, est Cl, Br ou I; X'' est F ou Cl; et Z est H, NO, O₂, un métal alcalin ou NY₄, où chaque Y, indépendamment, est H ou un groupe alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone à une température comprise entre -20 et 200°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée à une température comprise entre -10 et 150°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est SbF_5 .
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est SbCl_5 .
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est un mélange de SbF_5 et de HSbF_6 .
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est TiCl_4 .
7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'éther méthylique fluoré est un éther terminal saturé de la formule



dans laquelle X¹ est -H ou -F, Y est -F ou -CF₃, r est 0

1 à 8 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par des atomes oxygène de groupes éther ou céto, et qui peut contenir des substituants fonctionnels choisis dans le groupe constitué par -F, -Cl, -Br, -SO₂F, -COF, -OCH₃, -CN, -CO₂H, -CO₂CH₃ et -OC₆F₅; et R² est un radical perfluoroalcoyle de 1 à 8 atomes de carbone.