



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 29 997 T2 2006.07.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 137 615 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 29 997.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR99/03031

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 958 253.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/035834

(86) PCT-Anmeldetag: 07.12.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 22.06.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.10.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 22.02.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.07.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07B 31/00 (2006.01)

C07C 51/377 (2006.01)

C07C 53/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9815684 11.12.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Boulogne Billancourt, FR

(72) Erfinder:

JACQUOT, Roland, F-69340 Francheville, FR;  
CORDIER, Georges, F-69340 Francheville, FR

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRODEHALOGENIERUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung hat die Hydrogenolyse eines schweren Halogens, das von einem Kohlenstoff, der selbst wenigstens ein Fluoratom trägt, getragen wird, zum Gegenstand.

**[0002]** Die vorliegende Erfindung hat spezieller ein Verfahren zum Erhalt von Verbindungen zum Gegenstand, die ein Fluoratom und ein Wasserstoffatom an einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff tragen, wobei besagter Kohlenstoff selbst eine elektronenziehende Funktion trägt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich spezieller auf ein Verfahren in flüssiger Phase.

**[0003]** Die fluorierten Derivate aliphatischer Natur, das heißt die fluorierten Derivate, in denen das Fluor wenigstens teilweise von einem  $sp^3$ -Kohlenstoff getragen wird, werden im Allgemeinen durch einen Austausch des Fluors mit einem anderen Halogenatom erhalten. Dieser Austausch erfolgt im Allgemeinen unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure oder aber von Salzen der Fluorwasserstoffsäure.

**[0004]** Jedoch ist eines der Probleme, auf die man trifft, dass es oft schwierig ist, den Austausch zwischen dem Fluor und einem Halogen mit höherer Atomzahl vorzunehmen, wenn das auszutauschende Halogen von einem Kohlenstoff getragen wird, der selbst ein Wasserstoffatom trägt.

**[0005]** Deshalb ist es ziemlich schwierig, Verbindungen zu erhalten, worin ein aliphatischer Kohlenstoff gleichzeitig einen Wasserstoff und wenigstens ein Fluor trägt. Einer der vorgeschlagenen Wege besteht in der Dehydrohalogenierung (das heißt in der Entfernung eines Moleküls Halogenwasserstoffsäure, um eine ethylenische Verbindung zu ergeben, dann diese ethylenische Verbindung zu hydrieren). Dieser Weg ist nicht für alle Verbindungen möglich, weil man notwendigerweise einen Wasserstoff in beta-Position braucht, um die Eliminierung des Wasserstoffs und des Halogens, das man entfernen möchte, durchzuführen.

**[0006]** In dem Patent GB 1364 495 wurde vorgeschlagen, bestimmte monohydrierte perfluorierte Verbindungen (Rf-H) aus dem entsprechenden Iodid (Rf-I) zu synthetisieren, aber diese Anwendung eines iodierten Derivates ist sehr kostspielig und die in dieser Schrift beschriebenen Druckbedingungen sind für Kinetiken, die nicht sehr groß zu sein scheinen, sehr hoch.

**[0007]** In der europäischen Patentanmeldung EP0726244 wird die Reduktion einer sehr spezifischen Cyclopropansäurestruktur beschrieben, die aber keine elektronenziehende Gruppe zusätzlich zu einem Chlor und einem Fluor trägt (in der Tat ist die Säurefunktion zwar eine elektronenziehende Grup-

pe, aber sie ist nicht direkt an den Kohlenstoff, der Fluor und Halogen trägt, gebunden).

**[0008]** Es wurden auch Verfahren in der Gasphase vorgeschlagen (insbesondere EP0657 413 A), aber außer den Nachteilen bezüglich der Gasphase scheint es schwierig zu sein, eine hohe Selektivität gleichzeitig mit einem hohen Umwandlungsgrad zu erhalten.

**[0009]** Deshalb ist eins der Ziele der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren in flüssiger Phase zu liefern, das es ermöglicht, ein schweres Halogen durch einen Wasserstoff zu ersetzen, und dies mit einem Fluoratom, das von dem gleichen Kohlenstoff wie derjenige, der das Halogen, das durch einen Wasserstoff ersetzt werden soll, trägt, getragen wird.

**[0010]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren vom vorhergehenden Typ zu liefern, das gegenüber Fluor selektiv ist.

**[0011]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren vom vorhergehenden Typ zu liefern, das gute Ergebnisse mit einer Verbindung liefern kann, die keinen Wasserstoff in beta zu dem Halogen, das entfernt werden soll, aufweist.

**[0012]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren vom vorhergehenden Typ zu liefern, das gegenüber Fluor selektiv ist, ohne die Verwendung eines Iodids zu erfordern.

**[0013]** Diese Ziele und weitere, die sich im Folgenden zeigen werden, werden mittels eines Verfahrens zur selektiven Hydrodehalogenierung (das heißt der Vorgang, der darin besteht, das Halogen eines Moleküls zu entfernen, indem man dieses Letztere mit Wasserstoff behandelt, um einerseits Halogenwasserstoffsäure und andererseits das Ausgangsmolekül, das durch den Ersatz eines Halogens durch einen Wasserstoff modifiziert ist, zu erhalten) erreicht, das einen Schritt des Inkontaktbringens eines Substrats, das ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom aufweist, das:

- eine negativ geladene elektronenziehende Gruppe (GEA), die unter den Carboxyl-, Sulfon-, Sulfinfunktionen ausgewählt ist;
- wenigstens ein Fluoratom;
- und wenigstens ein Halogenatom, das schwerer als Fluor ist und unter Chlor und Brom ausgewählt ist; trägt, mit einem Reaktanten umfasst, der:
  - eine wässrige Phase,
  - eine Base,
  - ein Metall, das der Gruppe VIII und der vierten oder sechsten Periode des Periodensystems angehört,
  - und Wasserstoff umfasst, der in der wässrigen Phase mit einer Konzentration gelöst ist, die im Gleichgewicht mit einer Gasphase steht, deren

Wasserstoffpartialdruck wenigstens gleich 50 kPa ist, vorteilhaftweise zwischen 50 kPa und  $2 \cdot 10^7$  Pa liegt.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung betrifft spezieller den Fall, wo besagtes  $sp^3$ -hybridisiertes Atom zwei Fluoratome trägt.

**[0015]** Die bevorzugten elektronenziehenden Funktionen sind diejenigen, deren Hammett-Konstante  $\sigma_p$  wenigstens gleich 0,1 ist, und es ist ebenfalls vorzuziehen, dass die induktive Komponente von  $\sigma_p$ ,  $\sigma_i$ , wenigstens gleich 0,2, vorteilhaftweise gleich 0,3 ist (vergl. beispielsweise March "Advanced Organic Chemistry", 3. Auflage, John Wiley and Son, Seiten 242 bis 250 und insbesondere Tabelle 4).

**[0016]** Unter den elektronenziehenden Gruppen (GEA) kann man anführen:

- die Carboxyl-, Sulfon-, Sulfinfunktionen, das heißt die Funktionen, die von den Carbon-, Sulfon- und Sulfinsäuren abgeleitet sind [diese Funktionen können die eigentliche Säurefunktion in Salzform sein, aber auch die Amide und die Imide].

**[0017]** Im Allgemeinen funktioniert das Verfahren besonders gut, wenn die elektronenziehende Gruppe (GEA) einer Säurefunktion in Salzform entspricht.

**[0018]** Mit anderen Worten, die elektronenziehende Gruppe (GEA) ist dann unter den negativ geladenen Gruppen ausgewählt.

**[0019]** Unter den Metallen der Gruppe VIII bevorzugt man Nickel und Kobalt und spezieller Nickel.

**[0020]** In der vorliegenden Anmeldung bezieht man sich auf das Periodensystem der Elemente, das im Anhang des Bulletin de la Société chimique de France im Januar 1966 veröffentlicht ist.

**[0021]** In der Tat weisen die Metalle der Platingruppe eine relativ mittelmäßige Selektivität gegenüber dem zu entfernenden Fluor auf. Jedoch ist die Periode des Platins derjenigen des Palladiums vorzuziehen.

**[0022]** Die Formen, die bei dem Verfahren am besten verwendbar sind, sind die festen Katalysatorformen und spezieller für Nickel und Kobalt die so genannten "Raney"-Formen.

**[0023]** Die bevorzugten Katalysatoren sind die Katalysatoren auf der Basis von Raney-Nickel, das heißt die Katalysatoren, deren hauptsächliches wirksames Element, vorzugsweise das einzige wirksame Element, Raney-Nickel ist.

**[0024]** Die Substrate weisen im Allgemeinen nicht

mehr als 50 Kohlenstoffatome und sogar nicht mehr als 25 auf. Man sollte jedoch unterstreichen, dass das Verfahren nicht dieselben Beschränkungen wie die Gasphasenwege aufweist und dass folglich die Molekülmasse kein kritisches Merkmal darstellt.

**[0025]** Um eine gute Ausbeute und eine gute Selektivität zu erhalten, ist es sehr wünschenswert, die Reaktion durchzuführen, indem man den pH auf einem Wert, der ausreicht, um die etwaige Säurefunktion zu ionisieren, und allgemeiner auf wenigstens gleich 4, vorteilhaftweise gleich 7, vorzugsweise gleich 10 hält.

**[0026]** Die Menge an Base, die in das Reaktionsmedium einzuführen ist, ist wenigstens gleich der Menge, die für die Neutralisation der im Verlauf der selektiven Hydrodehalogenierung freigesetzten Halogenwasserstoffsäure notwendig ist, und gegebenenfalls der Menge an Base, die für die Neutralisation der Säurefunktionen des Substrats notwendig ist, wenn dieses Letztere solche Funktionen aufweist. Es ist selten, dass die Menge an Base das Dreifache, und selbst das Zweifache der Menge übersteigt, die für die Neutralisation der freigesetzten Halogenwasserstoffsäure und für die Neutralisation der Säurefunktionen des Substrats notwendig ist.

**[0027]** Im Allgemeinen ist das Halogen, das schwerer als Fluor ist, Chlor. In der Tat ist Chlor nicht das unter technischem Gesichtspunkt, sondern unter wirtschaftlichem Gesichtspunkt bevorzugte Halogen. Die Wahl des Chlors macht die Selektivität der Hydrodehalogenierung gegenüber Fluor schwieriger. Die vorliegende Erfindung weist wenig Nutzen für die Fälle auf, wo das Halogen Iod ist, in der Tat ist die Selektivität zwischen Fluor und Iod derart, dass die Wirkung des vorliegenden Verfahrens weniger ausgeprägt ist als im Fall von Brom und erst recht von Chlor.

**[0028]** Die Hydrodehalogenierungsreaktion wird vorteilhaftweise bei einer Temperatur zwischen der Raumtemperatur (etwa 20 °C) und etwa 150 °C ausgeführt. In der vorliegenden Beschreibung wird der Ausdruck "etwa" verwendet, um die Tatsache hervorzuheben, dass die Werte, die ihm folgen, mathematischen Rundungen entsprechen und dass insbesondere wenn die Ziffer(n) einer Zahl, die am weitesten rechts steht(stehen), Nullen sind, diese Nullen Stellenwertziffern und keine signifikanten Ziffern sind, außer selbstverständlich wenn es anders angegeben ist.

**[0029]** In Allgemeinen ist es bevorzugt, die Hydrodehalogenierung bei einer Temperatur zwischen 30 °C und 100 °C (zwei signifikante Ziffern) auszuführen.

**[0030]** Die Basen müssen nicht vollständig in dem

Reaktionsmedium löslich sein. Es reicht, wenn sie es ein wenig sind und wenn sie den pH auf den gewünschten Werten halten.

**[0031]** Man kann insbesondere die Oxide und die basischen Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie die entsprechenden Hydroxide anführen.

**[0032]** Die organischen Basen können auch verwendet werden, entweder allein oder um den Übergang der OH<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>-Ionen zu erleichtern. Unter diesen Letzteren kann man die Ammoniumhydroxide, die primären, sekundären oder tertiären Amine anführen. Man kann auch andere Phasenübertragungsmittel verwenden, insbesondere "Kryptanden", wie Kronenether.

**[0033]** Wenn die organischen Basen verwendet werden, um die Wirkung einer wenig löslichen (insbesondere anorganischen) Base zu erleichtern, kann man sie in einer Höhe von etwa dem 0,1fachen der Substratmenge, ausgedrückt in Mol (oder allgemeiner in Äquivalenten), verwenden. Im Fall der gemeinsamen Verwendung einer anorganischen Base und eines Amins ist es unnötig, dass die Aminmenge höher als das 0,4fache der Substratmenge, ausgedrückt in Äquivalenten, ist. Die bevorzugten Amine sind diejenigen, die nicht leicht alkylierbar sind, und insbesondere die tertiären.

**[0034]** Es kann interessant sein, ein drittes Lösungsmittel vorzusehen, um zu unterstützen, dass das Substrat wenigstens teilweise in der wässrigen Phase löslich ist.

**[0035]** Es ist vorzuziehen, als drittes Lösungsmittel eines der mit Wasser teilweise oder vorzugsweise in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmittel, das aber weniger polar als Wasser ist, zu wählen.

**[0036]** Es ist vorzuziehen, dass diese Lösungsmittel unter den Bedingungen der Reaktion nicht hydriert werden können. Diese Beschränkung kann dazu führen, insbesondere die Ketone und die Nitrile auszuschließen oder milde Bedingungen zu wählen.

**[0037]** Unter den Lösungsmitteln, die in Betracht gezogen werden können, sollte man auch die Ether, die Alkohole und ihre Gemische anführen.

**[0038]** Allgemeiner ist es wünschenswert, dass die Bestandteile des Reaktionsgemisches und vor allem das Substrat keine Funktion umfasst, die unter den Reaktionsbedingungen hydriert werden kann.

**[0039]** Die Substrate entsprechen im Allgemeinen der folgenden allgemeinen Formel:

GEA-CFX-Y

worin X ein Halogen mit höherem Rang als derjenige von Fluor darstellt (das heißt im Wesentlichen Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor);

worin Y einen Wasserstoff (aber dies hat keinen bevorzugten Wert), ein Halogenatom (vorteilhafterweise ein Fluor), einen vorteilhafterweise elektronenziehenden Kohlenstoffrest oder sogar eine elektronenziehende Gruppe (wie in der vorliegenden Beschreibung und insbesondere im Folgenden definiert) darstellt;

worin GEA eine negativ geladene elektronenziehende Gruppe darstellt, deren etwaige Funktionen unter den Reaktionsbedingungen inert sind, die vorteilhafterweise ausgewählt ist unter -C(O)-O-; -S(O)-O-; -S(O)<sub>2</sub>-O-;

wobei die Kohlenstoffgesamtzahl des Substrats vorteilhafterweise in dem geschlossenen Intervall von 1 bis 15, vorzugsweise von 2 bis 10 liegt (außer dem Kohlenstoffteil der Amid- oder Imidfunktionen, wenn die Substrate Säuren in einer der vorhergehenden Formen sind).

**[0040]** Y ist vorteilhafterweise:

- Fluor
- wenn man ein monofluoriertes Methyl (-CH<sub>2</sub>F) erhalten möchte, kann Y die gleichen Werte wie X mit den gleichen Unterpräferenzen haben
- ein Rest der Formel (II) R-(CΞ<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, worin die Ξ, die gleich oder verschieden sind, ein Fluor oder einen perfluorierten Rest der Formel C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> darstellen, wobei n eine ganze Zahl höchstens gleich 8, vorteilhafterweise gleich 5 ist; worin p eine ganze Zahl höchstens gleich 2 darstellt;
- worin R ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom oder ein Kohlenwasserstoffrest, vorteilhafterweise Alkyl oder Aryl, ist.

**[0041]** Unter den bevorzugten Substraten kann man spezieller die Carbonsäuren anführen, die an dem Kohlenstoffatom, das die Carboxylfunktion trägt, mono- oder bifluoriert sind, und insbesondere diejenigen, deren Kohlenstoff in alpha gleichzeitig chloriert und fluoriert ist.

**[0042]** Das Substrat kann, aber dies stellt nur selten einen Nutzen dar, mehrere Stellen vom Typ GEA-CFX- umfassen, in welchem Fall die verschiedenen X gleichzeitig durch Wasserstoff ersetzt werden.

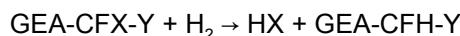
**[0043]** Das Verfahren hat sich für die fluorierten Carbonsäuren, deren Kohlenstoff in alpha chloriert ist, als besonders interessant erwiesen, insbesondere für Chlordifluoressigsäure, die den Erhalt von Difluoressigsäure ermöglicht.

**[0044]** Diese Carboxylfunktionen, von denen zuvor die Rede war, werden vorteilhafterweise in Form von Salzen, im Allgemeinen Alkalosalzen, der Säure ver-

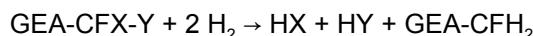
wendet.

**[0045]** Sie können jedoch in anderen Formen verwendet werden, insbesondere die Funktionen, die von den Säuren, die oben erwähnt wurden, abgeleitet sind (beispielsweise Imid oder Amid).

**[0046]** Die Stöchiometrie der Reaktion ist:



und wenn Y unter den Werten von X ausgewählt ist;



**[0047]** Die folgenden nicht beschränkenden Beispiele erläutern die Erfindung:

#### Beispiel 1

**[0048]** In einen 300 ml-SOTELEM-Reaktor aus Hastelloy HB2 gibt man 57 g Wasser, man röhrt und unter Kühlen fügt man 57 g Chlordifluoressigsäure (0,44 mol) hinzu. Immer noch unter Kühlen gibt man 137 g einer wässrigen 10N Natriumhydroxidlösung (etwa 1,2 mol) zu. Man fügt dann 1 g Raney-Nickel hinzu. Man schließt den Reaktor, man spült mit 2 Mal 10 bar Stickstoff und mit 2 Mal 10 bar Wasserstoff.

**[0049]** Man setzt den Reaktor unter 20 bar Druck und man erhitzt auf 70 °C unter Röhren. Man hält den Reaktor unter einem konstanten Druck von 20 bar. Wenn der Wasserstoffverbrauch aufhört, hält man noch 15 min. unter diesen Bedingungen, dann kühlt man auf 20 °C ab; der Wasserstoffverbrauch ist dann fast gleich der stöchiometrischen Menge. Man spült mit 2 Mal 10 bar Stickstoff.

**[0050]** Der Katalysator wird filtriert. Durch Analyse des Reaktionsmediums durch Ionenchromatographie erhält man ein TT = 99,8 % mit einer RR Natriumdifluoracetat von 98,7 %.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0051]** Man verfährt wie in Beispiel 1, aber unter Verwendung von 0,50 g Pd/C mit 5 % Palladium als Katalysator. Die Ergebnisse sind die folgenden:  
Wasserstoffverbrauch = etwa 50 % der SM (das heißt Stöchiometrische Menge)

- TT = 25 %
- RR<sub>Natriumdifluoracetat</sub> = 12 %
- RT = 50 %
- RR<sub>Natriumacetat</sub> = 10 %

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0052]** Man verfährt wie in Beispiel 1, aber indem man die Natronlauge weglässt. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Wasserstoffverbrauch = etwa 10 % der SM (das heißt Stöchiometrische Menge)

- TT < 10 %
- Anwesenheit von Fluorionen in signifikanter Menge
- Anwesenheit von Essigsäure
- Anwesenheit von Nickelfluorid
- Anwesenheit von DFA (Difluoracetat Difluoresigsäure) in sehr geringer Menge.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrodehalogenierung, dadurch gekennzeichnet, dass es den Schritt des Inkontaktbringens eines Substrats, das ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom aufweist, das:

- eine negativ geladene elektronenziehende Gruppe, die unter den Carboxyl-, Sulfon-, Sulfinfunktionen ausgewählt ist;
- wenigstens ein Fluoratom;
- und wenigstens ein Halogenatom, das schwerer als Fluor ist und unter Chlor und Brom ausgewählt ist; trägt, mit einem Reaktanten umfasst, der:
- eine wässrige Phase,
- eine Base,
- ein Metall, das der Gruppe VIII und der vierten oder sechsten Periode des Periodensystems angehört,
- und Wasserstoff umfasst, der in der wässrigen Phase mit einer Konzentration gelöst ist, die im Gleichgewicht mit einer Gasphase steht, deren Wasserstoff partialdruck wenigstens gleich 50 kPa ist, vorteilhaftweise zwischen 50 kPa und 2·10<sup>7</sup> Pa liegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes sp<sup>3</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom zwei Fluoratome trägt.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Metall der Gruppe VIII unter Nickel und Kobalt ausgewählt ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes, unter Nickel oder Kobalt ausgewähltes Metall der Gruppe VIII in der sogenannten Raney-Form vorliegt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Metall der Gruppe VIII Raney-Nickel ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH (gemessen unter Normalbedingungen) besagter wässriger Phase auf einem Wert von wenigstens gleich 4, vorteilhaftweise 7, vorzugsweise 10, gehalten wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Säure ist und dass die Menge an zugesetzter Base

wenigstens gleich der Menge, die für die Neutralisation besagter Säure notwendig ist, und der Menge an Halogenwasserstoffsäure, die durch die selektive Hydodehalogenierung freigesetzt wird, ist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Halogen, das schwerer als Fluor ist, Chlor ist.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Schritt bei einer Temperatur ausgeführt wird, die zwischen Raumtemperatur und 150 °C liegt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Schritt bei einer Temperatur ausgeführt wird, die zwischen 30 °C und 100 °C liegt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Base unter den Hydroxiden, den Carbonaten und den basischen Salzen von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammonium und ihren Gemischen ausgewählt ist.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase ein drittes Lösungsmittel umfasst, um das Lösen des Substrats zu unterstützen, wobei besagtes drittes Lösungsmittel unter den Lösungsmitteln ausgewählt ist, die vorteilhafterweise in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, aber weniger polar als dieses Letztere sind.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel unter den Lösungsmitteln, den Ethern, den Alkoholen und ihren Gemischen ausgewählt ist.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Substrat ausgewählt ist unter den fluorierten Carbonsäuren, deren alpha-Kohlenstoff chloriert ist, den Aralkylen, deren Kohlenstoff in Benzylposition fluoriert und chloriert ist, den Ethern, bei denen wenigstens einer der Kohlenstoffe, die die Etherfunktion tragen, gleichzeitig chloriert und fluoriert ist.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Substrat ausgewählt ist unter den fluorierten Carbonsäuren, deren alpha-Kohlenstoff chloriert ist, insbesondere Chlordifluoressigsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen