

Octrooiraad



⑩A **Terinzagelegging** ⑪ **7908994**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van beta-fluoralkylcarbonaten.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C69/96, B01J23/06, B01J31/16.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908994.
- ②2 Ingediend 13 december 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 15 december 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 969681 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

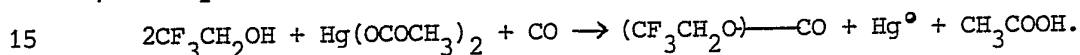
Werkwijze ter bereiding van β -fluoralkylcarbonaten.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van β -fluor-alifatische carbonaten.

De synthese van bis(2,2,2-trifluorethyl)carbonaat door omzetting van β -trifluorethanol met fosgeen, wordt beschreven in een artikel van Aldrich en Shepard, J. Org. Chem. 29, 11 (1964).

De uitvinding verschaft een werkwijze ter bereiding van β -fluor-alifatische carbonaten, welke werkwijze tot kenmerk heeft dat men een β -fluor-alkanol en koolmonoxide met elkaar in contact brengt in aanwezigheid van een base en een kwikverbinding of -complex.

De reactiecomponenten en de verkregen reactieproducten van de onderhavige werkwijze kunnen worden toegelicht aan de hand van de onderstaande vergelijking die slechts bij wijze van voorbeeld is gegeven, daar de reactiecomponenten, de reactieproducten en de reactiemechanismes verschillend en/of complexer kunnen zijn:

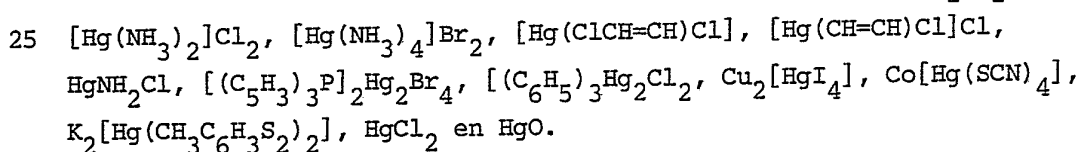


De β -fluoralkanolen bevatten 2 - 10 en bij voorkeur 2 - 4 koolstofatomen. Voorbeelden van geschikte verbindingen zijn $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ en $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

De kwikverbindingen en -complexen kunnen anorganisch of organisch zijn.

Voorbeelden van anorganische verbindingen zijn kwikoxide, -halogenide, -nitraat, -sulfaat, -oxalaat, -acetaat, -propionaat, -fosfaat en -thiocynaat. Eveneens geschikt zijn complexen van kwik waarin de liganden bijvoorbeeld ammoniak, aminen en fosfien zijn.

Voorbeelden van kwikverbindingen en -complexen zijn Hg_2CN_2 ,



De werkwijze kan worden uitgevoerd in afwezigheid van een oplosmiddel, bijvoorbeeld wanneer het als reactiecomponent gebruikte β -fluoralkanol zowel als oplosmiddel als als reactiecomponent dient. Voorbeelden van oplosmiddelen (die bij voorkeur aprotisch zijn) welke kunnen worden toegepast, zijn: N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, acetonitrile, nitrobenzeen, γ -butyrolacton, nitromethaan, dimethylsulfoxide, sulfolan, N-methylpyrrolidon, enz., en mengsels hiervan.

De werkwijze wordt uitgevoerd onder basische reactie-omstandigheden.

Representatieve basen zijn alkalimetalen en aardalkalimetalen in elementaire vorm, basische kwaternaire ammoniumverbindingen, kwaternaire fosfoniumverbindingen en tertiaire sulfoniumverbindingen, alkalimetaal- en

aardalkalimetaalhydroxiden, zouten van sterke basen en zwakke organische zuren en primaire, secundaire en tertiaire aminen.

In het algemeen bedraagt een werkzame molverhouding tussen de base en kwik 0,000001:1 - 100:1; bij voorkeur bedraagt deze verhouding 0,5:1 - 10:1
5 en nog meer bij voorkeur 1:1 - 2:1.

Ofschoon niet noodzakelijk, kan een oplosmiddel worden toegepast.

In het algemeen bedraagt de optimale molverhouding tussen oplosmiddel en β -fluoralkanol 0,5:99,5 - 99,5:0,5; bij voorkeur bedraagt deze verhouding 50:50 - 99:1.

10 De werkwijze wordt bij voorkeur uitgevoerd onder positieve koolmonoxide-druk.

In het algemeen bedraagt de reactietijd circa 0,1 uur tot circa 10 uren.

De reactie kan worden uitgevoerd bij een temperatuur van 0° - 50°C.

VOORBEELD

15 In een driehalskolf van 50 ml, die voorzien was van een zich onder het oppervlak bevindende CO-inlaat, bracht men 25 ml $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2,2,2-trifluor-ethanol), 3,18 g (10,0 mmol) $\text{Hg}(\text{II})\text{OAc}_2$ (kwik(II)diacetaat) en 2,0 g (13 mmol) 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (PMP). Men liet gedurende 16 uren CO door het mengsel borrelen. Men voegde een verdere hoeveelheid PMP van
20 2,0 g toe en zette de toevoer van CO nog 8 uren voort. Men voegde 15 ml van een 1,0 molaire oplossing van het natriumzout van dimethylsulfoxide in dimethylsulfoxide toe. Het mengsel werd nog 3 uren geroerd. Uit gasfase-chromatografie bleek de aanwezigheid van 2,03 g (opbrengst 90 %) bis(2,2,2-trifluorethyl)carbonaat met de formule $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{-CO}$.

25

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze ter bereiding van β -fluoralkylcarbonaten, met het kenmerk dat men een β -fluoralkanol en koolmonoxide met elkaar in contact brengt in aanwezigheid van een base en een kwikverbinding of -complex.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men kwik(II)diacetaat toepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat men als β -fluoralkanol 2,2,2-trifluorethanol toepast.

7908994