



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C07B 39/00 (2006.01)

C07C 67/307 (2006.01)

C07C 69/63 (2006.01)

C01B 17/45 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

C07D 213/74 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003125646/04, 26.01.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.01.2002(30) Конвенционный приоритет:
02.02.2001 DE 10104663.4

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2005

(45) Опубликовано: 20.10.2006 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DATABASE Online, CHEMICAL
ABSTRACTS SERVICE, no. 1989:194805, Takimoto
Hiroshi et al. «Jet printing inks», RN 117523-
26-9. EP 1072576 A, 31.01.2001. DE 19942374
A, 31.05.2000. EP 597329 A, 18.05.1994. RU
2021245 C1, 15.10.1994.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
02.09.2003(86) Заявка РСТ:
DE 02/00276 (26.01.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 02/060838 (08.08.2002)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

Макс БРАУН (DE),

Карстен БРОШ (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Зольвай Флуор ГмбХ (DE)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения фторсодержащих соединений из галогенсодержащих, предпочтительно хлорсодержащих, соединений за счет обмена галогена на фтор в присутствии HF-аддукта моно- или бициклического амина с по меньшей мере двумя атомами азота, при этом по меньшей мере один атом азота встроен в циклическую систему в качестве фторирующего агента, либо в присутствии фтористого водорода в качестве фторирующего агента и указанного HF-аддукта моно- или

бициклического амина в качестве катализатора. При использовании соответствующих растворителей реакционные смеси можно разделять на две фазы и таким образом упрощать переработку продуктов. Изобретение также относится к HF-аддуктам 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена и N,N-диалкиламинопиперидина, где алкил представляет собой C₁-C₄алкил и где молярное соотношение HF к амину равно 1:1 и к HF-аддуктам 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена, где молярное соотношение HF к амину составляет более 1:1. 2 н. и 15 з.п. ф-лы.



(51) Int. Cl.

C07B 39/00 (2006.01)

C07C 67/307 (2006.01)

C07C 69/63 (2006.01)

C01B 17/45 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

C07D 213/74 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003125646/04**, **26.01.2002**

(24) Effective date for property rights: **26.01.2002**

(30) Priority:
02.02.2001 DE 10104663.4

(43) Application published: **20.03.2005**

(45) Date of publication: **20.10.2006 Bull. 29**

(85) Commencement of national phase: **02.09.2003**

(86) PCT application:
DE 02/00276 (26.01.2002)

(87) PCT publication:
WO 02/060838 (08.08.2002)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**Maks BRAUN (DE),
Karsten BROSH (DE)**

(73) Proprietor(s):

Zol'vaj Fluor GmbH (DE)

(54) PRODUCTION OF THE FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; method of production of the fluorine-containing compounds.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the chemical industry, in particular, to the improved method of production of fluorine-containing compounds from the halogen-containing, compounds, preferably, from chlorine-containing compounds due to an exchange of halogen for fluorine at presence of the HF-additional compound of the mono- or bicyclic amine with at least two atoms of nitrogen. At that at least one atom of nitrogen is built in the cyclic system as the fluorating agent; or at presence of anhydrous hydrogen fluoride - as the fluorating agent and the indicated HF-additional compound of the mono- or bicyclic amine as the catalyst. At usage of

the applicable solvents the reaction mixtures can be divided into two phases and thus to simplify the reprocessing of the products. The invention also is pertaining to the HF-additional compounds of 1.5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en and N,N-dialkylaminopiridin, where alkyl represents C₁-C₄alkyl and where the molar ratio of HF to amine makes 1:1, and to HF- additional compounds 1.8- diazabicyclo[5.4.0]undecyl-7-ene, where the molar ratio of HF to amine compounds more than 1:1.

EFFECT: the invention ensures at usage of the applicable solvents to divide the reaction mixture into two phases and thus to simplify reprocessing of the products.

17 cl, 13 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения фторзамещенных соединений из хлорзамещенных соединений за счет обмена хлора на фтор или путем присоединения HF по многократным углерод-углеродным связям.

5 Неорганические и органические фторсодержащие соединения играют важную роль в химии и технике. Так, в частности, неорганические фторангидриды кислот, например
сульфурилфторид или сульфурилхлорфторид, являются продуктами, которые во многих
случаях используют как таковые, а также в качестве промежуточных продуктов. Сульфурилфторид предлагается использовать, например, в качестве катализатора при
10 получении фторуглеводородных соединений. Сульфурилхлорфторид представляет собой промежуточный продукт, используемый при получении сульфурилфторида. Сульфурилфторид можно присоединять к ненасыщенным углеводородам; образующийся при этом сульфонилафторид пригоден для использования в качестве катализатора. Фторсодержащие углеродные соединения и углеводородные соединения могут
15 применяться в самых разных целях, например в качестве порообразователей при получении пластмасс, в качестве хладагентов или в качестве растворителей. Карбоновые кислоты и производные карбоновых кислот (например, эфиры карбоновых кислот или эфиры дикарбоновых кислот), содержащие связь углерод-фтор, также могут применяться как таковые либо в качестве промежуточных продуктов в химическом синтезе. Эфиры трифторуксусной кислоты приемлемы, например, в качестве растворителей и в качестве
20 промежуточного продукта при получении трифторэтанола. α -Фтор- β -дикарбонильные соединения являются важными промежуточными продуктами, используемыми, например, при получении эфиров α -фторакриловой кислоты (см. заявку EP-A 0597329). Из EP-A 0597329 и выложенной заявки DE 19942374 известна возможность применения HF-аддуктов аминов в качестве катализатора в реакциях фторирования или же в качестве
25 фторирующего агента. В заявке EP-A 1072576 предлагаются HF-аддукты соответствующих циклических мочевины и амидов фосфорной кислоты для использования в качестве фторирующих агентов. В JP-A-63/128086 описан гидрофторид 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена в качестве компонента чернил.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача
30 предложить новые HF-аддукты азотсодержащих соединений с улучшенными свойствами для их применения при фторировании. Указанная задача решается с помощью предлагаемых HF-аддуктов, применяемых в предусмотренных в изобретении целях.

Предлагаемый в изобретении способ получения фторсодержащих соединений из галогенсодержащих, предпочтительно хлорсодержащих, соединений за счет обмена
35 галогена на фтор или путем присоединения HF по многократным углерод-углеродным связям осуществляют в присутствии HF-аддукта моно- или бициклического амина по меньшей мере с двумя атомами азота, при этом по меньшей мере один из этих атомов азота встроен в циклическую систему в качестве катализатора или фторирующего агента. При этом в нормальных условиях соединения получают предпочтительно в газообразном
40 или жидком виде.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения применяют моноциклические соединения. В этих случаях речь идет о насыщенных или ненасыщенных 5-членных, 6-членных либо 7-членных циклических соединениях, в которых по меньшей мере один атом азота встроен в цикл. В циклическую систему может быть встроен также
45 еще один атом азота. Альтернативно или дополнительно к этому цикл может быть замещен одной либо несколькими аминогруппами. Предпочтительными являются диалкиламиногруппы, в которых алкильные группы могут быть идентичными или разными и содержать от 1 до 4 атомов углерода. Аминогруппа может представлять собой также насыщенную циклическую систему, например пиперидиновую группу. В качестве пригодных
50 для эффективного применения представителей моноциклических систем можно назвать далее диалкиламинопиридин, диалкиламинопиперидин и диалкиламинопиперазин.

Согласно другому варианту осуществления изобретения применяют, как указывалось выше, и бициклические соединения. В этих случаях в циклическую систему также могут

быть интегрированы 1, 2 или более атомов азота. Указанные соединения также могут быть замещены одной либо несколькими аминогруппами. Предпочтительными, как и в первом варианте, являются диалкиламиногруппы, в которых алкильные группы могут быть идентичными или разными и содержать от 1 до 4 C-атомов или же вместе с атомом азота могут образовывать насыщенную циклическую систему, такую, например, как пиперидинильная группа.

Наиболее предпочтительными являются бициклические амины, прежде всего 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ).

Из сказанного выше очевидно, что по меньшей мере два атома азота в используемых соединениях должны обладать основными свойствами и в зависимости от типа связи они связаны с двумя либо тремя атомами углерода.

Вышеуказанные соединения с по меньшей мере двумя атомами азота применяют в виде HF-аддуктов. При этом их можно получать предварительно взаимодействием аминов с фтористым водородом. Согласно другому подходу их получают *in situ*, подавая соответствующим образом фтористый водород в реакционную смесь.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения получают фторангидриды неорганических или органических кислот из соответствующих хлорангидридов кислот. К предпочтительным фторангидридам кислот относятся сульфурилхлорфторид и сульфурилфторид, получать которые можно из сульфурилхлорида либо из смеси хлора и диоксида серы. Равным образом возможно также получение алкил- и арилфторсульфонатов из соответствующих хлорсульфонатов. Хлорфосген можно фторировать до фторфосгена.

Также и фторангидриды карбоновых кислот можно получать из хлорангидридов карбоновых кислот. Фторангидриды карбоновых кислот или фторангидриды дикарбоновых кислот предпочтительно получать из соответствующих хлорангидридов карбоновых кислот или хлорангидридов дикарбоновых кислот с длиной цепи в общей сложности до 12 C-атомов. При этом возможно получение алифатических и ароматических фторангидридов карбоновых кислот. Эти фторангидриды могут быть замещены также атомами галогена, например атомами фтора и/или хлора. Предпочтительно получают алифатические фторангидриды кислот, содержащие в общей сложности от 2 до 7, прежде всего 2-4 атома углерода. Предпочтительно получать ацетилфторид, дифторацетилфторид, хлордифторацетилфторид или трифторацетилфторид. С равным успехом можно получать, кроме того, пропионилфторид, а также пропионилфторид, замещенный 1-5 атомами фтора.

Предлагаемый в изобретении способ может применяться также для получения фторсодержащих соединений с C-F-связью из хлорсодержащих соединений с C-Cl-связью. О переводе C(O)Cl-групп в C(O)F-группы уже говорилось выше. Так, например, хлоралканы с 1-5 атомами углерода можно переводить в алканы, замещенные фтором и при определенных условиях хлором.

Предлагаемый в изобретении способ эффективен также при осуществлении реакции обмена хлора на фтор по активированным атомам углерода, например по таким атомам углерода, которые находятся в α -положении по отношению к C(O)-группам. Так, в частности, можно фторировать замещенные хлором кетоны или дикетоны, хлорзамещенные алифатические карбонокислотные соединения и замещенные у углеродного мостика хлором дикарбонокислотные соединения. Предпочтительно при этом получают фторсодержащие производные карбоновых кислот, такие как фторированные фторангидриды карбоновых кислот, эфиры карбоновых кислот или амиды карбоновых кислот. Предпочтительно в равной степени получают содержащие алкиленовую мостиковую связь производные дикарбоновых кислот или дикетоны, которые в алкиленовом мостике с длиной 1-2 атома углерода замещены по меньшей мере одним атомом фтора. При этом можно исходить из хлорсодержащих соединений или же из бромсодержащих соединений.

Способ по изобретению может успешно применяться для получения соединений, описанных в заявке EP-A 597329. Речь идет о соединениях формулы (I)

A-C(O)-C(R)(F)-C(O)-A,

в которой оба остатка А могут иметь идентичные либо разные значения и обозначают соответственно алкил, арил, алкоксигруппу, арилоксигруппу или аминогруппу, а R обозначает водород, фтор, алкил или арил.

5 Исходным материалом служат соединения формулы (II)

A-C(O)C(X(R'))-C(O)-A,

в которой

X обозначает хлор, бром или иод,

A имеет значения, указанные для формулы (I), и

10 R' имеет те же значения, что и R в формуле (I), и дополнительно может обозначать также хлор, бром или иод.

Реакцию целесообразно проводить при температурах в интервале от 20 до 100°C. Если в исходном продукте формулы (II) R' обозначает хлор, бром или иод, то в этом случае получают α,α -дифтор- β -дикарбонильное соединение, т.е. соединение формулы (I), в

15 которой R представляет собой фтор.

В формулах (I) и (II) А может обозначать, например, прямоцепочечный либо разветвленный, незамещенный либо замещенный алкил, незамещенный либо замещенный арил, прямоцепочечную либо разветвленную, незамещенную либо замещенную алкоксигруппу, незамещенную либо замещенную арилоксигруппу или незамещенную либо

20 замещенную аминогруппу формул (III)-(V)

NH^2 (III),

NHR^1 (IV) и

NR^2R^3 (V),

25 в которых R¹, R² и R³ обозначают алкил, предпочтительно C₂-C₆алкил, или арил, предпочтительно фенил. При этом R² и R³ могут иметь идентичные или разные значения.

При наличии (необязательном) в алкильных и алкоксигруппах заместителей такими заместителями могут быть, например, атомы галогена, предпочтительно фтора, хлора и/или брома, либо нитрогруппы.

30 При наличии (необязательном) в арильных и арилоксигруппах заместителей такими заместителями могут быть, например, C₁-C₆алкильные группы, предпочтительно метил или этил, атомы галогена, предпочтительно фтора, хлора и/или брома, либо нитрогруппы.

В тех случаях, когда А обозначает алкил и алкоксигруппу, он содержит предпочтительно 1-6 С-атомов, прежде всего 1-2 С-атома, а если А обозначает арил и

35 арилоксигруппу, то его предпочтительным значением является фенил.

В формулах (I) и (II) R и R' могут представлять собой, например, водород, прямоцепочечный либо разветвленный, незамещенный либо замещенный C₁-C₁₂алкил или незамещенный либо замещенный фенил. В качестве заместителей для алкильных групп могут рассматриваться, например, атомы галогена или нитрогруппы, а в качестве

40 заместителей для арильных групп - C₁-C₆алкильные группы, атомы галогена или нитрогруппы. В формуле (II) R', как указывалось выше, дополнительно может обозначать хлор, бром или иод, прежде всего хлор или бром. Предпочтительным значением R и R' является водород или R' обозначает хлор, а R обозначает фтор.

В формуле (II) X предпочтительно обозначает хлор или бром. Предпочтительно при этом

45 получают диалкиловые эфиры фтормалоновой кислоты и диалкиловые эфиры дифтормалоновой кислоты. В рассматриваемых случаях алкил представляет собой C₁-C₄алкил. Возможно также получение, например, 2,2-дифторпропионовой кислоты и ее производных, таких как сложные эфиры, в частности C₁-C₄алкиловые или ариловые эфиры, из соответствующих 2,2-дихлорпропионокислотных соединений.

50 Как уже описано в выложенной заявке DE 19942374, гидрофторидный аддукт можно применять в качестве фторирующего агента. В этом случае его следует использовать в таком количестве или реакцию следует проводить в течение такого промежутка времени, чтобы предотвратить дегидрофторирование гидрофторидного аддукта настолько,

насколько это позволит избежать образование HCl-аддуктов. В противном случае рекомендуется проводить регенерацию (восстановление) фтористым водородом. Согласно той же выложенной заявке DE 19942374 гидрофторидный аддукт можно применять также в качестве катализатора. В этих случаях используемый в качестве фторирующего агента HF

5 вводят в реакцию. Количество HF при этом предпочтительно составляет по меньшей мере 1 моль HF на грамм-атом обмениваемого хлора. Используемый HF-аддукт можно затем регенерировать с помощью HF. Поскольку при таком подходе гидрофторидный аддукт применяют в качестве катализатора, можно работать в непрерывном режиме.

Согласно другому варианту осуществления изобретения HF присоединяют по

10 нуклеофильным или электрофильным двойным либо тройным углерод-углеродным связям. Предпочтительным исходным материалом в этих целях являются ненасыщенные алифатические углеводородные соединения, которые могут быть замещены одним или несколькими атомами галогена. К предпочтительным соединениям относятся таковые с C₂-C₄цепью. Наиболее предпочтительны соединения, замещенные по меньшей мере

15 одним атомом хлора либо фтора. HF можно, например, присоединять к гексафторпропену с целью получения 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана, а при его присоединении к пентафторэтилену получают пентафторэтан.

Предлагаемый в изобретении способ можно осуществлять, что также предпочтительно, и без использования растворителей. Такой подход целесообразен, в частности, по той

20 причине, что он обеспечивает более простую переработку продуктов и позволяет избежать опасность взаимодействия, например возможных побочных реакций, с растворителем. Вместе с тем способ можно осуществлять и иным путем, а именно: в ходе реакции либо предпочтительно по завершении превращения добавлять растворитель, инициирующий образование двух фаз, одна из которых содержит растворитель и органическое

25 соединение, а другая содержит аминный HF-аддукт, что позволяет простым путем выделять органические соединения из их смесей с аминными HF-аддуктами. Очевидно также, что способ позволяет разделять смеси, содержащие два и более органических соединений. Этот вариант способа с образованием фаз более подробно описан ниже.

Смеси аминных HF-аддуктов и органических соединений образуются, например, при

30 реакциях фторирования, когда во время такой реакции фторирования вводят фтористый водород и/или когда аминный HF-аддукт используют в качестве фторирующего агента не настолько, чтобы его расход был полным, вследствие чего имело бы место наличие аминного Cl-аддукта (речь идет, как очевидно, о реакции обмена хлора на фтор). Соответствующие механизмы реализации подобного подхода описаны, например, в

35 выложенной заявке DE 19942374 и в заявке на патент Германии Р 10104663.4.

Предпочтительно способ с образованием двух фаз использовать для разделения таких органических соединений, которые замещены по меньшей мере одним атомом фтора. С помощью указанного способа можно разделять, например, замещенные по меньшей мере

40 одним атомом фтора углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, сложные эфиры, тиоэфиры или кетоны.

Особые преимущества способ обеспечивает, как очевидно, при разделении органических соединений, разделять которые обычными методами, такими как перегонка непосредственно из смеси с аминными HF-аддуктами или путем водной переработки, не

45 удастся вовсе или удастся лишь с большими трудностями. Сказанное относится, в частности, к соединениям, имеющим температуру кипения выше 50°C, и к термически нестойким соединениям, которые под действием температур, например выше 50°C, подвержены разложению. Однако при всех условиях эффективность способа не подлежит сомнению, поскольку согласно изобретению аминный HF-аддукт при переработке не гидролизует.

50 Еще одним объектом настоящего изобретения являются новые гидрофторидные аддукты 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (ДБН) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ), причем в случае ДБУ при условии, что молярное соотношение между HF и амином превышает 1:1. Указанные соединения имеют предпочтительно следующие формулы:

ДБН·(HF)_x,

где x равен 1 или обозначает $1 < x \leq 9$, и

ДБУ·(HF)_y,

где y обозначает $1 < y \leq 9$.

5 Объектом изобретения являются также HF-аддукты N-диалкиламинопиридина, при этом алкил представляет собой C₁-C₄алкил, прежде всего аддукты, где молярное соотношение между HF и амином больше 1:1, предпочтительно равно или меньше 9; наиболее предпочтительны HF-аддукты, где алкил представляет собой метил.

10 Предлагаемый в изобретении способ позволяет осуществлять реакцию обмена хлора на фтор с высоким выходом продуктов, особенно в случае использования дикетонов и диэфиров.

Ниже изобретение более подробно поясняется на примерах, которые не ограничивают его объем.

Примеры 1-6

15 Обмен хлора на фтор в сложных эфирах

Общее уравнение реакции:



20 Опыты по фторированию с использованием ДБУ и ДБН-НР/аминокомплексов без растворителей

Пример 1

Исходная смесь

0,15 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты 29,3 г

0,3 моля 1,5-диазабцикло[4.3.0]нон-5-ена \times 1,73 HF 54,4 г

25

Методика проведения

В 100-миллилитровую колбу из ПФА (полиформальдегида) с обратным холодильником (водяное охлаждение) предварительно помещали аминокомплекс, после чего добавляли диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты и смесь выдерживали при перемешивании в 30 масляной бане при 80°C. По истечении 1, 3, 6 и 12 ч брали, соответственно, пробы раствора, которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ (газовой хроматографии). Через 12 ч 91,23% эдукта превращались в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты. Избирательность действия была количественной.

35 Пример 2

Исходная смесь

0,15 моля диэтилового эфира хлормалоновой кислоты 29,3 г

0,3 моля 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ена \times 1,37 HF 56,5 г

40 Методика проведения

В 100-миллилитровую колбу из ПФА с обратным холодильником (водяное охлаждение) предварительно помещали аминокомплекс, после чего добавляли диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты и смесь выдерживали при перемешивании в масляной бане при 80°C. По истечении 1, 3, 6, 12, 18 и 24 ч брали, соответственно, пробы раствора, 45 которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ. Через 24 ч 72,5% эдукта превращались в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты. Избирательность действия была количественной,

Пример 3

Исходная смесь

0,10 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты 19,5 г

0,05 моля 1,5-диазабцикло[4.3.0]нон-5-ена \times 2,93 HF 8,8 г

50

Методика проведения

В 100-миллилитровую колбу из ПФА с обратным холодильником (водяное охлаждение)

предварительно помещали аминокомплекс, после чего добавляли диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты и смесь выдерживали при перемешивании в масляной бане при 80°C. В ходе реакции цвет раствора изменялся от более светлого оранжевого до темнокрасного. По истечении 1, 3, 6, 12 и 18 ч брали, соответственно, пробы раствора, которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ. Через 18 ч 21,8% эдукта превращались при количественной избирательности действия в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты.

Пример 4:

Исходная смесь

0,10 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты 19,5 г
0,05 моля 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена \times 3,09 HF 10,7 г

Методика проведения

В 100-миллилитровую колбу из ПФА с обратным холодильником (водяное охлаждение) предварительно помещали аминокомплекс, после чего добавляли диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты и смесь выдерживали при перемешивании в масляной бане при 80°C. По истечении 1, 3 и 6 ч брали, соответственно, пробы раствора, которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ. Через 6 ч 4,1% эдукта превращались в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты.

Пример 5 (сравнительный) без использования растворителя

Исходная смесь

0,23 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты 53,1 г
0,16 моля триэтиламина \times 2,72 HF 24,6 г

Методика проведения

В 100-миллилитровую многорлую колбу с обратным холодильником (водяное охлаждение) предварительно помещали диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты, после чего при перемешивании по каплям добавляли триэтиламинокомплекс. Раствор выдерживали при 100°C в масляной бане. По истечении 3 и 6 ч брали, соответственно, пробы раствора, которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ. Через 6 ч 3,3% эдукта превращались в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты.

Пример 6

Сравнительный опыт в присутствии растворителя с использованием триэтиламина \times HF-комплекса

Исходная смесь

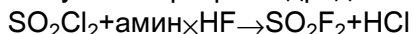
0,375 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты 73,125 г
0,5 моля триэтиламина \times 2,72 HF
0,25 моля триэтиламина
125 мл ацетонитрила

Методика проведения

В 100-миллилитровую колбу из ПФА с обратным холодильником (водяное охлаждение) предварительно помещали аминокомплекс и добавляли сначала ацетонитрил, а затем диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты и смесь при перемешивании выдерживали в масляной бане при 80°C. По истечении 1, 3, 6, 12, 18 и 24 ч брали, соответственно, пробы раствора, которые гидролизовали, сушили с помощью сульфата натрия и анализировали посредством ГХ. Через 24 ч 66,02% эдукта превращались в диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты.

Примеры 7-11

Получение фторангидридов кислоты



Методика проведения (идентичная для всех примеров по получению фторангидридов кислоты)

В 100-миллилитровую колбу из ПФА, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, предварительно помещали аминокомплекс. В обратный холодильник с помощью устройства типа Kryomat подавали охлажденный до -30°C солевой раствор. Для улавливания продукта реакции к холодильнику подсоединяли стальной цилиндр (объемом

5 примерно 300 мл) с погружной трубой и выходным приспособлением для газа, предварительно охлажденный в дьюаре с $\text{CO}/\text{метанолом}$ до -78°C . При комнатной температуре в маслянистый светложелтый раствор медленно и при интенсивном перемешивании вводили SO_2Cl_2 . Вскоре после начала этой операции наблюдалось выделение газа. По завершении добавления по каплям под колбой устанавливали

10 масляную баню с температурой 100°C и с целью полного удаления образовавшегося SO_2F_2 еще в течение 1 ч выдерживали при охлаждении и в течение 1 ч без охлаждения.

Пример 7

Исходная смесь

0,20 моля сульфурилхлорида SO_2Cl_2 26,99 г
 0,24 моля 1,5-диазабцикло[4.3.0]нон-5-ена $\times 2,67 \text{ HF}$ 42,50 г

Результаты

В результате проведенного по вышеописанной общей методике опыта удалось выделить 57,70% SO_2F_2 и 35,27% SO_2FCl в пересчете на использованное количество

20 эдукта.

Пример 8

Исходная смесь

0,20 моля сульфурилхлорида SO_2Cl_2 26,99 г
 0,127 моля 1,5-диазабцикло[4.3.0]нон-5-ена $\times 7,19 \text{ HF}$ 42,50 г

Результаты

В результате проведенного по вышеописанной общей методике опыта удалось выделить 90,65% SO_2F_2 и 0,34% SO_2FCl в пересчете на использованное количество эдукта.

Пример 9

Исходная смесь

0,20 моля сульфурилхлорида SO_2Cl_2 26,99 г
 0,253 моля 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ена $\times 5,58 \text{ HF}$ 40,90 г

Результаты

В результате проведенного по вышеописанной общей методике опыта удалось выделить 0,04% SO_2F_2 и 69,87% SO_2FCl в пересчете на использованное количество эдукта.

Пример 10 (сравнительный)

Исходная смесь

0,20 моля сульфурилхлорида SO_2Cl_2 26,99 г
 0,21 моля пиридина $\times 2,93 \text{ HF}$ 28,50 г

Результаты

В результате проведенного по вышеописанной общей методике опыта удалось выделить 5,03% SO_2F_2 и 28,12% SO_2FCl в пересчете на использованное количество эдукта.

Пример 11

Исходная смесь

0,15 моля сульфурилхлорида SO_2Cl_2 20,25 г
 0,16 моля 4-диметиламинопиридина $\times 2,93 \text{ HF}$ 28,90 г

Результаты

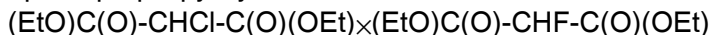
В результате проведенного по вышеописанной общей методике опыта удалось выделить 16,40% SO_2F_2 и 21,76% SO_2FCl в пересчете на использованное количество

50 эдукта.

Пример 12

Получение диэтилового эфира монофтормалоновой кислоты при экстракции этиловым

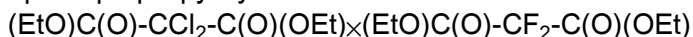
эфиром трифторуксусной кислоты



0,1 моля диэтилового эфира 2-хлормалоновой кислоты подвергали взаимодействию с 0,2 моля 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена \times 1,4 HF при 80°C в течение 6 часов. После охлаждения к реакционной смеси добавляли этиловый эфир трифторуксусной кислоты. В результате образовывались две фазы. Фазу, содержащую продукт и растворитель, отделяли, а этиловый эфир трифторуксусной кислоты с целью выделить требуемый продукт отгоняли. При концентрации от 25 до 70 мол.% наблюдалось разделение фаз.

Пример 13

Получение диэтилового эфира диформалоновой кислоты при экстракции этиловым эфиром трифторуксусной кислоты



Аналогично примеру 1 0,6 моля 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена \times 1,9 HF подвергали взаимодействию с 0,15 моля эфира дихлормалоновой кислоты. После добавления этилового эфира трифторуксусной кислоты образовавшиеся фазы разделяли и выделяли требуемый продукт.

Опыты с использованием других экстрагентов

При использовании изопропилового эфира трифторуксусной кислоты, трифтортрихлорэтана, гексана и циклогексана также эффективно удавалось разделять фазы. После разделения фаз экстрагент отделяли однократной равновесной перегонкой, а продукт очищали перегонкой до высокой степени чистоты.

Формула изобретения

1. Способ получения фторсодержащих соединений из галогенсодержащих, предпочтительно хлорсодержащих, соединений за счет обмена галогена на фтор в присутствии HF-аддукта моно- или бициклического амина с по меньшей мере двумя атомами азота, при этом по меньшей мере один атом азота встроен в циклическую систему, в качестве фторирующего агента, либо в присутствии фтористого водорода в качестве фторирующего агента и указанного HF-аддукта моно- или бициклического амина в качестве катализатора.

2. Способ по п.1, в котором используют HF-аддукт моно- или бициклического соединения с двумя атомами азота, при этом один либо оба этих атома азота встроены в циклическую систему.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве моно- или бициклического соединения используют соединение, выбранное из группы, включающей аминозамещенные пиридины и бициклические амины.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что моно- или бициклическое соединение выбрано из группы, включающей диазобициклононан, диазобициклоундекан и диалкиламинопиридин.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что неорганические или органические фторангидриды кислот получают из соответствующих хлорангидридов кислот.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что получают сульфурилхлорфторид или сульфурилфторид.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что фторсодержащие соединения с C-F-связью получают из хлорсодержащих соединений с C-Cl-связью.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что получают фторсодержащие углеродные или углеводородные соединения.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что получают фторсодержащие производные карбоновых кислот или фторангидриды карбоновых кислот.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что получают связанные алкиленовым мостиком производные дикарбоновых кислот, замещенные в алкиленовом мостике по меньшей мере одним атомом фтора.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что получают эфиры моно- или

дифтормалоновой кислоты.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что HF-аддукт моно- или бициклического соединения применяют в качестве катализатора, а фтористый водород применяют в качестве фторирующего агента.

5 13. Способ по п.1, отличающийся тем, что использованные HF-аддукты моно- или бициклического соединения подвергают с помощью фтористого водорода повторной переработке.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают замещенные по меньшей мере одним атомом фтора органические соединения, при этом образуется смесь аминных HF-аддуктов и замещенного или замещенных по меньшей мере одним атомом фтора соединений, и добавляют растворитель, благодаря которому образуются две жидкие фазы, при этом одна фаза содержит растворитель и органическое (-ие) соединение (-ия), а другая фаза содержит аминный HF-аддукт.

15 HF-аддукты 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена и N,N-диалкиламинопиридина, где алкил представляет собой C₁-C₄алкил и где молярное соотношение HF к амину равно 1:1, и HF-аддукты 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена, где молярное соотношение HF к амину составляет более 1:1.

16. HF-аддукты по п. 15, где молярное соотношение HF к амину составляет более 1:1, предпочтительно равно или менее 9.

20 17. HF-аддукты по п.15, где алкил представляет собой метил.

25

30

35

40

45

50