



УКРАЇНА

(19) UA (11) 45322 (13) C2

(51) 6 C07C309/02, 309/06, 313/02, 53/18,
53/21МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) РЕАГЕНТ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ОКСИСУЛЬФОВАНИХ ФТОРОВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК І СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОКСИСУЛЬФОВАНИХ ФТОРОВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ СОЛЕЙ**

1

2

(21) 96031051

(22) 19 03 1996

(24) 15 04 2002

(46) 15 04 2002, Бюл. № 4, 2002 р

(31) 95 03515

(32) 24 03 1995

(33) FR

(31) 95 15764

(32) 29 12 1995

(33) FR

(72) Жерар Форс, FR, Жан-Манюель Мас, FR,
Лоран Сен-Жальм, FR

(73) РОН-ПУЛЕНК АГРОСИМІ, FR

(56) EP, 0 165135, 1985 EP, 0 396 458, 1990 EP, 0
307 519, 1989 DE, 3 712 318, 1988 FR, 2 593 808,
1987 US, 4 990 699, 1991(57) 1 Реагент для получения оксисульфирован-
ных фторсодержащих органических соединений
посредством взаимодействия с оксидом серы,
точнее с двуокисью серы, **отличающийся** тем,
что он содержита) фторкарбоновую кислоту формулы
 $Ea-CF_2-COOH$,где Ea представляет собой электроноакцепторный
атом или группу, по меньшей мере, частично пре-
вращенную в соль с помощью органического или
минерального катиона, иб) апротонный полярный растворитель,
причем количество высвобождаемых протонов из
этих компонентов, включая их примеси, составля-
ет самое большое половину первоначальной мо-
лярной концентрации фторкарбоновой кислоты2 Реагент по п. 1, **отличающийся** тем, что коли-
чество протонов составляет самое большее 10%
от молярной концентрации фторкарбоновой ки-
слоты3 Реагент по п. 1 или 2, **отличающийся** тем, что
содержание в нем воды составляет менее 10% от
молярной концентрации фторкарбоновой кислоты4 Реагент по любому из пп. 1-3, **отличающийся**
тем, что содержание в нем переходных металлов,
имеющих, по меньшей мере, два стабильных ва-
лентных состояния, менее 1000 ppm молярных по
отношению к фторкарбоновой кислоте5 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что содержание в нем эле-
ментов VIII группы периодической системы со-ставляет менее 100 ppm молярных по отношению
к фторкарбоновой кислоте6 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что содержание в нем ионно-
го фторида, выраженное в эквиваленте, не более
молярной концентрации фторкарбоновой кислоты7 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что донорный коэффициент
апротонного полярного растворителя составляет
от 10 до 308 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что акцепторный коэффици-
ент растворителя менее 209 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что значение pKa, соответст-
вующее первой константе кислотности названного
растворителя, по меньшей мере, равно 2010 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что он содержит комплексо-
образующий краунэфир11 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что электроноакцепторный
атом или группа выбраны из электроноакцептор-ных групп, у которых константа Гаммета δ_p , по
меньшей мере, равна 0,112 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что кислота выбрана из со-
единений формулы (1) $X-CF_2-COOH$,

где X представляет собой атом галогена,

и соединений формулы (2)

 $R-G-CF_2-COOH$,где R-G представляет собой нитрильную группу
или жеG представляет собой $>C=O$, $>S=O$ или $-(CF_2)_n$,
где "n" более или равно 1, а R представляет собой
инертный органический или минеральный остаток13 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что фторкарбоновая кислота,
по меньшей мере, частично превращенная в соль,
полностью растворима в реакционной среде14 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов,
отличающийся тем, что кислота превращена в
соль с помощью катиона щелочного металла, вы-
бранного среди натрия, калия, рубидия, цезия и
Франция или с помощью четвертичного аммония

(13) C2

(11) 45322

(19) UA

15 Реагент по любому из вышеуказанных пунктов, **отличающийся** тем, что растворитель выбран среди N-дизамещенных амидов, в том числе тетразамещенных карбамидов и монозамещенных лактамов и циклических и нециклических простых эфиров и бензонитрила

16 Способ получения оксисульфированных фторсодержащих органических соединений и их солей, **отличающийся** тем, что реагенты по любому из пп 1-15 вводят в контакт с оксидом серы и нагревают полученную смесь при температуре от 100 до 200°C, в течение времени от 1/2 часа до 20 часов, и при необходимости, переводят полученный продукт в соль

17 Способ по п 16, **отличающийся** тем, что в качестве оксида серы используют двуокись серы

18 Способ по п 17, **отличающийся** тем, что жидкая смесь, полученная в результате контактирования, находится в равновесии с газообразной фазой, содержащей двуокись серы

19 Способ по любому из пп 16-18, **отличающийся** тем, что продукты реакции разделяют тогда, когда степень превращения фторкарбоновой кислоты составляет 40-80%

20 Способ по п 18, **отличающийся** тем, что окисляют соль сульфиновой кислоты, полученной по п 16, с помощью окисляющего агента

Настоящее изобретение касается способа получения фторалкан-сульфиновых и -сульфоновых кислот, а также их солей

Более конкретно настоящее изобретение касается получения полигалогенсульфиновых и -сульфоновых кислот, в частности, дифтор- или трифторметансульфиновых и -сульфоновых кислот

Пергалогеналкан-сульфиновые кислоты, а более точно трифторметансульфоновая кислота, используются в качестве катализатора или промежуточных продуктов в органическом синтезе

Первоначально, единственно известный способ получения трифторметансульфоновой кислоты заключался в осуществлении электрохимического фторирования, описанного R D Howels, Y C Mc Cown "Cemical Reviews", 1977, 77, 69

Известен также способ получения трифторметансульфиновой кислоты, описанный в европейском патенте, опубликованном под номером EP-165135, согласно которому в присутствии двуокиси серы металл, выбранный из цинка, алюминия, марганца, кадмия, магния, олова и железа, и даже никеля и кобальта, вводят в полярный апротонный растворитель, затем добавляют трифторметилгалогенид при давлении более 10^5 Па. Этот способ позволяет получать продукт в виде трифторметансульфината с хорошим выходом. Полученный сульфидат находится в среде, содержащей значительное количество соли цинка. Отделение сульфидата от других солей цинка создает технологические проблемы, которые приходится решать

Кроме того, эта технология, а также технология, описанная во французской заявке, опубликованной под номером 2593808, предполагает использование перфторалкилбромидов, которые считаются особенно вредными для слоев атмосферы из-за их сильного парникового эффекта и вредного влияния на озон

Поэтому одной из задач настоящего изобретения является разработка реагента для получения органических оксисульфированных и фторированных производных путем взаимодействия этого реагента с оксидом серы, что позволяет использовать вещества менее вредные для окружающей среды, чем бромид трифторметила, без увеличения стоимости процесса

В качестве источника перфторалкильных радикалов, а точнее трифторметилных радикалов часто прибегали к перфторкарбоновым кислотам, осуществляя реакции разложения для того, чтобы удалить карбоновую часть этих кислот и высвободить двуокись углерода. Однако, полученные результаты были весьма посредственными, а используемые каталитические системы особенно сложными. Кроме того, перфторалкильные радикалы или их эквиваленты, образованные в результате разложения вышеназванных перфторкарбоновых кислот, проявляли нестабильность в реакционной среде, что вызывало необходимость использования стабилизирующих агентов

Настоящее изобретение предлагает устранить недостатки существующих способов путем использования реагента, который не оказывает пагубного влияния на окружающую среду и способного обеспечить получение желаемых продуктов с удовлетворительным выходом

В процессе исследования, которое привело к настоящему изобретению, было установлено, что можно образовывать фторалкильные радикалы из фторкарбоновой кислоты без использования катализатора и агента, способного стабилизировать различные промежуточные соединения, образующиеся при разложении различных перфторкарбоновых кислот

Оказалось, что для достижения декарбонирования фторкарбоновых кислот необходимы два условия: одно из них - выбор растворителя, а другое - содержание примесей в смеси, образующей реагент согласно настоящему изобретению. Таким образом удалось показать абсолютно критическую роль содержания лабильных атомов водорода в системе или, более точно, высвобождаемых протонов, которое должно быть ниже содержания фторсодержащих групп, высвобождаемых в результате разложения фторкарбоновых кислот. Говоря о лабильном атоме водорода или высвобождаемом протоне, подразумевают атом водорода, который может отделиться в виде протона с помощью сильного основания. На практике речь идет о протонах кислотных функций, которые имеют рKa менее примерно 20 (говоря "примерно", подчеркивают, что число 20 имеет лишь иллюстративный характер)

Указанные цели, а также другие цели, которые будут названы ниже, достигаются с помощью реагента, используемого при синтезе органических производных оксисульфированных и фторированных производных, осуществляемом путем реакции с оксидом серы, а точнее с двуокисью серы, который характеризуется тем, что он содержит

а) фторкарбоновую кислоту формулы $Ea-CF_2-COOH$, где Ea представляет собой электроноакцепторный атом или группу по меньшей мере частично превращенную в соль с помощью органического или минерального катиона, и

б) апротонный полярный растворитель, а также тем, что количество высвобождаемых протонов, находящихся на этих различных компонентах, включая и их примеси, составляет самое большее половину начальной мольной концентрации названной фторкарбоновой кислоты

Чем меньше содержание высвобождаемых протонов, тем меньше вероятность протекания побочной реакции и тем лучше будет выход

Таким образом, предпочтительно, чтобы в реагенте содержание лабильных атомов водорода составляло самое большее 10%, а предпочтительно 1% (молярных) по отношению к начальному содержанию названной фторкарбоновой кислоты

Основной примесью, которая является носителем лабильных атомов водорода, является в основном вода, способная высвобождать до двух протонов на молекулу

Как правило, предпочтительно используют реагенты и растворители тщательно дегидратированные, чтобы массовое содержание воды в реагенте составляло самое большее 1 на 1000 (по отношению к общей массе реагента) В зависимости от совокупности реакционных условий указанное содержание воды может быть вполне достаточным, но в ряде случаев целесообразно вести процесс при более низком уровне этого значения, например, порядка 1 к 10000

Однако, вовсе не обязательно стараться удалять всю воду, поскольку молярное отношение вода/фторкарбоновая кислота ниже 10% вполне приемлемо

Кроме того, было обнаружено, что другие элементы, а именно переходные элементы, обладающие двумя стабильными валентностями, например, медь, могут быть нежелательны и даже вредны для настоящего изобретения

Несмотря на то, что реагент, предлагаемый в настоящем изобретении, не предполагает использования катализатора некоторые металлы могут присутствовать в виде примесей, внесенных, например, с растворителем

При этом предпочтительно, чтобы молярное содержание этих металлов было менее 1000, желательно менее 100, а преимущественно менее 10ppm по отношению к начальному содержанию указанной фторкарбоновой кислоты

Для улучшения некоторых субстратов и активизации некоторых типов реакции, неоднократно предлагалось использовать с перфторуксусной кислотой элементы VIII группы Периодической системы элементов Этот прием оказался нецелесообразным для рассматриваемой реакции Вот

почему, учитывая высокую стоимость этих соединений, предпочтительно использовать реагенты, не содержащие металлы VIII группы, в частности металлы платиновой группы, включающие платину, осмий, иридий, палладий, родий и рутений

В настоящем описании делается ссылка на приложение к бюллетеню, выпускаемому Сосьете Шимик де Франс, номер 1, январь 1966, где опубликована периодическая система элементов

Таким образом предпочтительно, чтобы содержание металлов платиновой группы или же металлов VIII группы составляло менее 100ppm, преимущественно менее 10ppm, но предпочтительно менее 1ppm Эти значения даны по отношению к исходной фторкарбоновой кислоте и выражены в молях

В целом, на основании эмпирических данных, можно сказать, что эти две категории металлов, а именно, переходные элементы, имеющие два валентных состояния, и элементы VIII группы должны присутствовать в реагенте в общей концентрации, равной не более 1000ppm (молярных), но предпочтительно не более 10ppm (молярных)

Заметим, что указанные металлы, присутствующие в такой общей молярной концентрации, составляют чрезвычайно малое количество и по этой причине они не играют никакой каталитической роли Присутствие этих металлов никак не улучшают кинетику реакции и даже напротив, наносят вред, когда они присутствуют в слишком большом количестве

Использование, помимо указанных компонентов, входящих в реагент, а еще и фторида щелочного металла или фторида четвертичного аммония, обычно присутствующих в реакционных системах, использующих фторсодержащие карбоксилаты не оказывает отрицательного действия, но их использование оказывается малоинтересным из-за того, что при этом образуются отходы в виде солей, которые трудно обрабатывать

Следует отметить однако, что присутствие фторидов в реакционной среде имеет тенденцию одновременно ограничивать превращение исходной фторкарбоновой кислоты и разложение получаемого продукта Но в целом, этот эффект расценивается больше как положительный, т.е. как способствующий превращению фторкарбоновой кислоты в целевой продукт и, следовательно, благоприятствующий селективности реакции

Этот эффект более усиливается с увеличением объема противокатиона фторида Катионы, которые могут быть предусмотрены, представляя собой катионы щелочных металлов, находящиеся в более высоком ряду, чем натрий, а особенно, чем калий или цезий, или же ионы типа "ония", т.е. катионы, образованные элементами групп YB и Y1B (которые указаны в таблице периодической системы элементов, опубликованной в дополнении к Бюллетеню Сосьете Шимик де Франс, январь, 1966) с 4 или 3 углеводородными цепочками

Среди основных ионов, являющихся производными элементов YB группы, предпочтительными реагентами являются тетраалкил- или тетраарил-аммония или фосфония Углеводородная

группа содержит преимущественно от 4 до 12 атомов углерода, а предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода "Онии", являющиеся производными элементов YIB группы, представляют собой предпочтительно производные элементов с атомным числом выше, чем у кислорода

Несмотря на недостатки, которые были названы выше, содержание ионов фторида является параметром, который следует учитывать. Может быть целесообразным ограничить их содержание, в частности, начальное содержание для того, чтобы облегчить конечную обработку реакционной среды. Таким образом целесообразно, чтобы содержание фторида, который расценивают как ионную молекулу, т.е. способную к ионизации в полярной среде реагента, было самое большее равно первоначальной молярной концентрации названной соли фторкарбоновой кислоты, предпочтительно равно половине, а еще предпочтительнее равно четверти первоначальной концентрации.

Таким образом, как об этом говорилось выше, растворитель играет важную роль в настоящем изобретении и должен быть апротонным и преимущественно полярным и содержать очень мало примесей, несущих кислотный водород.

Также предпочтительно, чтобы используемый апротонный полярный растворитель имел значительный дипольный момент. Так, его относительная диэлектрическая константа ϵ преимущественно составляет по меньшей мере примерно 5 (позиционные нули не рассматриваются как показательные цифры в настоящем описании, по крайней мере они будут определены по-другому). Преимущественно ϵ менее или равно 50 и более или равно 5, а в частности, составляет значение от 30 до 40.

Кроме того, предпочитают, чтобы растворители, согласно изобретению, были способны хорошо сольватировать катионы, показателем этого может быть донорный коэффициент D этих растворителей. При этом предпочтительно, чтобы донорный коэффициент D этих растворителей составлял число, равное от 10 до 30. Названный донорный коэффициент соответствует ΔH (изменение энтальпии), выраженной в килокалориях на моль, ассоциации названного апротонного полярного растворителя с пентахлоридом сурьмы.

Согласно настоящему изобретению, предпочтительно, чтобы реагент не содержал кислотного водорода в полярном растворителе или полярных растворителях, которые входят в его состав. В частности, когда полярность растворителя или растворителей обеспечивается присутствием электроноакцепторных групп, то желательно, чтобы водород не находился в альфа-положении к электроноакцепторной группе.

В общем, предпочитают, чтобы pK_a , соответствующая первичной кислотности растворителя, была по меньшей мере равна примерно 20 ("примерно" подчеркивает, что только первая цифра является показательной), но преимущественно это значение по меньшей мере равно примерно 25, предпочтительно от 25 до 35.

Кислотный характер может быть указан с помощью акцепторного коэффициента A раствори-

теля, описанного "Reichardt, Solvents and solvent effects in Organic Chemistry" 2-ое издание, CH (PFA), 1990, стр. 23 - 24. Преимущественно этот акцепторный коэффициент A составляет менее 20, в частности он ниже 18.

Предпочтительно, чтобы указанная кислота или соль фторкарбоновой кислоты была по меньшей мере частично, а предпочтительно полностью растворима в среде, образующей реагент.

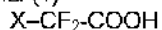
Растворители, обеспечивающие хорошие результаты, могут представлять собой растворители амидного типа. Среди амидов предпочтительно отдают соединениям с особыми характеристиками, например, тетразамещенным карбомидам и монозамещенным лактамам. Амиды являются преимущественно замещенными (дизамещенные для обычных амидов). Можно назвать, например, производные пирролидона, такие как N-метилпирролидон или же N,N-диметилформамид или N,N-диметилацетамид.

Также предпочтительными являются такие растворители, как 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинон (DMPU), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (DM1 или DMEU), или бензонитрил.

Другая категория особо интересных растворителей представлена простыми эфирами, которые могут быть симметричными или несимметричными, которые могут быть открыты или нет. К категории простых эфиров должны быть отнесены различные производные простых эфиров гликоля, например, различные глимы, например, диглим.

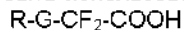
В формуле фторкарбоновой кислоты, представляющей компонент а) в реагенте согласно изобретению, группа Ea, которая создает электроноакцепторный эффект на атом дифторированного углерода, преимущественно выбрана среди функциональных групп с константой Хаммета σ_p по меньшей мере равной 0,1. Помимо того, предпочтительно, чтобы индуктивная составляющая константы Хаммета была по меньшей мере равна 0,2, преимущественно равна 0,3. В этом вопросе следует сослаться на работу March "Advanced Organic Chemistry" третье издание, стр. 242 - 250, в частности таблица 4.

Более конкретно электроноакцепторная группа Ea может быть выбрана среди атомов галогена, преимущественно легких, в частности, хлора, фтора. Соответствующей фторкарбоновой кислотой является галогенфторуксусная кислота формулы (1).



где X представляет собой атом галогена, преимущественно легкого (хлор или фтор).

Группа Ea может быть также выбрана среди нитрильных групп (с риском, что пойдет побочная реакция альфа-отщепления), карбонильных групп, сульфоновых групп и перфторалкильных групп. Фторкарбоновые кислоты этого типа, которые могут быть использованы, отвечают формуле (2).



где

R-G представляет собой нитрильную группу или же



или $-(CF_2)_n$, где "n" - более или равно 1, а R представляет собой инертный органический или минеральный остаток, но предпочтительно органический остаток, такой как арил, алкил или арап-кил, возможно замещенный R может также представлять собой твердый минеральный или органический носитель, например, смолу

В том случае, когда G представляет собой перфторалкилен $-(CF_2)_n$, "n" преимущественно является числом от 1 до 10, преимущественно от 1 до 5. Всегда в этом случае R может также означать атом галогена, а именно фтор

В основном, за исключением случая, когда фторкарбоновая кислота представляет собой полимер, общее число атомов углерода фторкарбоновой кислоты в основном не превышает 50

Противо-катионы, способные образовывать соль с названной фторкарбоновой кислотой, в основном являются объемными. Так, предпочитают щелочные соли, преимущественно те, где названный металл выбран среди натрия, калия, рубидия, цезия, франция. Предпочтительно, выбирают из того периода системы элементов, ряд которого по меньшей мере соответствовал периоду с натрием, а преимущественно период с калием. Также предпочитают соли четвертичного аммония

Улучшить реакцию можно также путем использования катионов, которые либо сами по себе являются объемными, как катионы четвертичного аммония или четвертичного фосфония, или могут быть увеличены в объеме путем присоединения хелатных агентов, или, предпочтительно крипто-соединений, таких как, например, простые коронные эфиры или производные, которые одновременно содержат аминогруппу и кислород

Можно успешно использовать соли перфторкарбоновых кислот, такие как трифторацетат, перфторпропионат и перфторбутират щелочного металла, в частности калия

Отмечают, что использование комплексообразователей типа простых коронных эфиров ускоряет заметным образом превращение исходной фторкарбоновой кислоты

Такие комплексообразователи используются с успехом, если взяты в количестве от 5 до 100 мол%, а точнее от 5 до 25 мол% по отношению к начальному содержанию фторкарбоновой кислоты

Однако, сочетание с некоторыми другими компонентами реакционной среды, а именно, с некоторыми растворителями могут снизить благоприятный эффект в отношении стабильности получаемого продукта, из-за чего они не будут рассматриваться как приемлемые

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения органических оксисульфированных и фторсодержащих производных, а точнее солей сульфоновых или сульфоновых кислот с использованием реагента, согласно настоящему изобретению

Этот способ заключается в том, что

- а) указанный реагент вводят в оксид серы и
- б) нагревают полученную смесь при температуре, равной 100 - 200°C, предпочтительно 120 - 150°C, в течение по меньшей мере получаса,

предпочтительно по меньшей мере одного часа, но не более суток, а предпочтительно в течение менее 20 часов

Введение в контакт реагента с субстратом может осуществляться постепенно или нет. В частности, сначала одно из двух указанных веществ доводят до заданной температуры, при которой вводят другое вещество. Это введение может осуществляться постепенно или нет. Можно приливать реагент к субстрату или делать наоборот. Можно вводить фторкарбоксилат и субстрат сразу одновременно и постепенно в растворитель

Если названным оксидом является двуокись серы, то смесь, образующаяся на стадии а), может содержать две равновесные фазы, и одну жидкую фазу, в которой по меньшей мере часть названной кислоты и двуокиси серы растворены в указанном растворителе и равновесную с ней газобразную фазу, которая содержит двуокись серы

Что касается относительных количеств исходной фторкарбоновой кислоты и оксида серы, предпочтительно двуокиси, то целесообразно, чтобы отношение составляло величину в интервале от 1 до 10, преимущество имеет случай, когда примерно два атома серы на молекулу фторкарбоновой кислоты

При этом следует отметить, что при равенстве всех условий, выход целевого органического производного зависит от степени развития реакции и можно получить очень низкий выход целевого продукта, несмотря на значительную конверсию реагентов. Не вдаваясь в научные теории, можно предположить, что реакция протекает так, как будто имеет место кинетика образования и кинетика разложения полученных продуктов

Для того, чтобы исключить слишком большое разложение целевого продукта и обеспечить хорошую селективность реакции, предпочитают не стремиться полностью конвертировать исходную фторкарбоновую кислоту. За развитием реакции можно следить по степени превращения (ТТ) кислоты, которая представляет собой молярное отношение количества исчезнувшей кислоты к количеству исходной кислоты в реакционной среде, при этом степень превращения рассчитывается легко по результатам количественного анализа кислоты, оставшейся в реакционной среде

Предпочитают реакцию вести до достижения степени превращения, составляющей 40 - 80%, а предпочтительно - 50 - 70%, после чего проводят разделение реакционных продуктов. Таким образом возможно достигнуть селективности порядка 80%, выраженную молярным отношением целевой продукт/превращенная фторкарбоновая кислота

Для того, чтобы создать оптимальные условия реакции можно ограничить эту степень превращения, воздействуя одновременно на продолжительность реакции, природу растворителя и присутствие добавок, которые имеют тенденцию ограничивать это превращение, таких добавок, как например, ионы фторидов. Кинетика реакции зависит, кроме того, от компонентов реакционной среды (фторкарбоновая кислота и оксид серы) при этом соответствующее время реакции можно лег-

ко менять от раза к разу в зависимости от этой кинетики

При использовании двуокиси серы продолжительность реакции, составляющая от 2 до 7 часов, может быть достаточна, в зависимости от реактива

По достижении желаемой степени превращения, реакционная смесь может быть обработана известным образом для отделения полученного продукта, при этом исходные вещества могут быть рециклированы с целью получения из них дополнительного количества целевого органического производного

Если оксидом серы является двуокись серы, то продукт, полученный при нагревании реагента, представляет собой сульфоновую кислоту или соль сульфоновой кислоты, противоион которой представляет собой противоион соли исходной фторкарбоновой кислоты

Для отделения продукта реакции наиболее целесообразно осуществлять дополнительное превращение полученного продукта в относительно летучее производное и легко отгоняемое

Так, например, во время реакции между SO_2 и трифторуксусной кислотой $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ или ее солями, полученная трифторметилсульфиновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ или ее соли могут быть легко превращены в присутствии хлора Cl_2 в соответствующий хлорид кислоты путем окисления, а конкретнее в $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (эта реакция является обычной для используемых кислот, а точнее для перфторалкансульфиновой кислоты $\text{R}_f\text{SO}_2\text{H}$). Эта реакция, которая не влияет на реагент на основе трифторуксусной кислоты, позволяет отделить $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ путем отгонки, оставляя при этом минеральные хлориды, а также реагент трифторметилирования без изменения в реакционной среде, которую можно повторно использовать для продолжения реакции с оксидом серы. Описанная реакция является общей для различных фторсодержащих сульфоновых кислот, которые можно получить в соответствии с настоящим изобретением. Приведенный выше пример может быть распространен для выделения из среды всех типов органических окисульфидных фторсодержащих производных, которые получают согласно изобретению, и которые способны превращаться под влиянием соответствующих реакций в более летучие продукты

Для того, чтобы перейти от сульфоновой кислоты к соответствующей сульфокислоте следует подвергнуть продукт реакции или очищенный продукт реакции окислению, осуществляемое известным методом с помощью перекиси водорода или гипохлорита натрия. Способ очистки трифторметилсульфината натрия и окисления его до сульффоната, применяемые в настоящем изобретении, описаны в заявке на европатент, опубликованной под номером EP-A-0396458

Полученные таким образом соли сульфоновых или сульфоновых кислот могут быть превращены в соответствующие свободные кислоты в кислой среде

Продукты реакции - соли или свободные кислоты - могут быть легко выделены и использованы на последующих стадиях органического синте-

за. Так, например, можно валоризировать сульфинилхлориды, полученные из фторсодержащих сульфоновых кислот, получение которых осуществлено в соответствии с изобретением

Нижеследующие примеры, которые ни в коей мере не ограничивают настоящее изобретение, приведены с целью его проиллюстрировать

Результаты, приведенные в примерах, даны в трех показателях, которые представляют собой следующее

- степень превращения реагента \underline{R} (TTR) - отношение количества (молярного) исчезнувшего реагента \underline{R} в процессе реакции, к исходному количеству реагента \underline{R} ,

- реальный выход целевого продукта \underline{P} , полученного из реагента \underline{R} (RRP), - отношение количества полученного целевого продукта \underline{P} к количеству исходного продукта \underline{R} ,

- степень превращения \underline{R} в \underline{P} (RTP) - отношение количества полученного продукта \underline{P} к количеству исчезнувшего реагента \underline{R}

Пример 1. Получение трифторметилсульфиновой кислоты

В реактор из Hastalloy на 100мл, снабженный перемешивающей турбиной, вводят 42г N-метилпирролидона (ПМП), затем 5,32г (35ммоль) трифторацетата калия и 4,9г (76ммоль) газообразной двуокиси серы путем барботажа через жидкость. Двуокись серы полностью растворяется с помощью N-метилпирролидона

Молярное отношение двуокиси серы к трифторацетату калия составляет 2,1

Количество воды в реакционной смеси составляет 0,1вес% по отношению к весу смеси, или молярное отношение воды к трифторацетату составляет 0,07

Смесь нагревают в закрытом реакторе при температуре 140°C в течение 6 часов при перемешивании

В процессе реакции давление внутри реактора, доведенного до температуры окружающей среды, составляет $3,5 \cdot 10^5$ Па по отношению к начальному давлению

Реакционную смесь затем поглощают водой и подвергают ионной хроматографии HPIC (High Performance Ionic Chromatography) для разделения и определения количественного превращения трифторацетата калия

Степень превращения (TT) исходного трифторацетата калия, выраженная молярным отношением потребленного количества трифторацетата к исходному его количеству, составляет 61,7%

Реальный выход (RR), выраженный молярным отношением образовавшегося количества трифторметилсульфината - в свободном виде или в виде соли - к первоначальному количеству трифторацетата, составляет 29,7%

Выход по отношению к превращенному продукту (RT), выраженный молярным отношением количества образовавшегося трифторметилсульфината (в свободной форме или в виде соли) к количеству превращенного трифторацетата, составляет 48,1%. Продукт выделяют в виде соли калия

Пример 2

Точно повторяют пример 1, однако использу-

ют 8,6г (35ммоль) трифторацетата цезия в реакгенте

Анализирована с помощью НРІС позволяет рассчитать, что ТТ составляет 68,4%, RR составляет 21% и RT составляет 30,7% Продукт выделяют в виде соли цезия

Применение трифторацетата цезия относительно менее выгодно, чем соли калия

Примеры 3 и 4

Точно повторяют пример 1, однако используют в качестве растворителя NN-диметилацетамид (ДМАЦ, $\epsilon = 37,8$) и NN-диметилформамид (ДМФ, ϵ

= 36,7), соответственно

Протекание процесса реакции определяют с помощью НРІС, полученные результаты показаны в таблице 1, где указывают (для каждого примера) используемый растворитель и его донорный коэффициент D

Сравнительный пример 1

Точно повторяют пример 1, однако получение целевого продукта ведут только при избытке двуокиси серы без растворителя (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 14$)

Результаты приведены в таблице 1

Таблица 1

пример	растворитель	DN	ТТ	RR	RT
1	ПМП	27,3	61,7	29,7	48,1
3	ДМАЦ	27,8	78,6	40,6	51,7
4	ДМФ	26,6	80,4	33,8	41,7
1 сравн	-	-	9	0	0
	(SO ₂)	-			

*SO₂ служит одновременно и растворителем и реагентом

Сравнительный пример 1 показывает, что растворитель необходим для осуществления превращения в целевой продукт

Пример 5

Этот пример иллюстрирует серию других опытов, в которых было исследовано использование различных растворителей в условиях, близких указанным в примере 1

Трифторацетат калия (взятый в весовом отношении CF₃CO₂K/растворитель = 0,13) вводился на примерно 2 молярных эквивалента двуокиси

серы (молярное отношение SO₂ / CF₃CO₂K от 1,9 до 2,1)

Смесь реагентов нагревают в закрытом реакторе при перемешивании с интенсивностью 1000об/мин, в режиме повышения температуры 10°C/мин до 140°C в течение 6 часов

Протекание процесса реакции определяют с помощью НРІС, полученные результаты сведены в таблицу 2, где указан (для каждого примера) используемый растворитель, его диэлектрическая постоянная ϵ , его донорный коэффициент DN, его акцепторный коэффициент AN и содержание воды в среде

Таблица 2

опыт	Solvent	ϵ	DN	AN	H ₂ O/CF ₃ CO ₂ мол	ТТ (%)	RR CF ₃ SO ₂ K (%)	RR F ⁻ (%)	CF ₃ SO ₂ K (%)
a	DMCO	48,9	29,8	19,3	4	26,8	4,6	-	17,3
b	CH ₃ CN	38	14,1	18,3	1,6	12,6	3	3	23,8
c	ДМФ	36,7	26,6	16,0	1	73,5	41,8	10,9	56,9
d	NMP	32,2	27,3	13,3	1,6	67,2	27,9	25,1	41,5
e	Бензонитрил	25,2	11,9	15,5	1,5	22,1	7,4	3,6	33,5
f	DMPU	36,1	/	/	1,5	82,1	42,9	9,8	52,3
g	ДМАЦ	37,8	27,8	13,8	1,9	74	43,4	3	58,8
h	Анизол	4,3	/	/	1,2	21,6	4,4	3	20,4
i	Ксилол	2,4	/	/	0,4	23,2	4,4	3	19
j	Диглим	5,7	/	9,9	1,9	28,4	15,6	3	54,9
k	DMI (DMEU)	37,6	/	/	1,4	66,1	47,5	7,4	72

Как правило, для растворителей малоокислых ($A < 19$) значения выхода изменяются в том же направлении, что и диэлектрическая постоянная ϵ . В этом смысле ДМФ, ДМАЦ и DMPU приводят к высоким результатам, а результаты, полученные при использовании ПМП, несколько ниже

И наоборот, при использовании ДМСО и CH₃CN получают менее хорошие результаты, несмотря на то, что диэлектрические постоянные повышенные, что сопоставимо с их кислотной характеристикой ($A = 19,3$)

Пример 6

Точно повторяют пример 1, однако используют более тщательно дегидратированные реаген-

ты. Содержание воды в реакционной смеси составляет 0,05вес% по отношению к весу смеси, т.е. молярное отношение воды к трифторацетату составляет 0,04. Результаты опыта, определенные с помощью НРІС, приведены в таблице 3. Результаты, полученные при осуществлении примера 1, также воспроизведены в этой таблице

Сравнительный пример 2 (сопоставляется с примерами 1 и 6)

В отличие от предыдущего примера повторяют пример 1, используя реагенты более гидратированные таким образом, что содержание протонов, способных высвободиться, находится вне пределов, защищаемых изобретением. Содержа-

ние воды в реакционной смеси составляет 0,8вес% по отношению к весу смеси. Молярное отношение воды к трифторацетату составляет 0,6, отношение содержания способных высвободиться протонов, носителем которых является вода, к содержанию трифторацетата составляет таким образом 1,2. Результаты опыта, определенные с

помощью НРІС, приведены в таблице 3

Пример 7

Точно повторяют пример 6, однако используют в качестве растворителя ДМАЦ

Результаты опыта показаны в таблице 3, где такие приведены результаты, полученные при осуществлении примера 3

Таблица 3

пример	H ₂ O (в вес %)	H ₂ O/CF ₃ COOK (мол/мол)	ТТ (%)	RR (%)	RT (%)
1	0,1	0,07	61,7	29,7	48,1
6	0,05	0,04	64	54	85
2 срав	0,8	0,6	100	0	0
3	од	0,07	78,6	40,6	51,7
7	0,05	0,04	68	47	69

Примеры 6 и 7 показывают, что низкое содержание воды улучшает значительным образом выход реакции превращения

Сравнительный пример 2 подтверждает, что содержание способных высвободиться протонов в системе реактива, превышающее половину содержания соли трифторуксусной кислоты, является вредным для реакции образования трифтометилсульфината

Пример 8

Этот пример иллюстрирует серию опытов, также показывающих важность содержания воды в реакции двуокиси серы с трифторацетатом калия, осуществляемой в условиях, близких ука-

занным в приме ре 1,

Используя растворитель НМП, трифторацетат калия (взятый в весовом отношении CF₃CO₂K / НМП = 0,13) вводят на примерно 2 молярных эквивалента двуокиси серы (молярное отношение O₂ / CF₃CO₂K составляет величину от 1,9 до 2,1)

Смесь нагревают в закрытом реакторе при перемешивании с интенсивностью 1000об/мин, в режиме повышения температуры 10°С/мин до 140°С в течение 6 часов

Полученные результаты приведены в ниже-следующей таблице 4

Таблица 4

опыт	H ₂ O/CF ₃ COOK (мол%)	ТТ CF ₃ CO ₂ K (%)	RR CF ₃ SO ₂ K (%)	RT CF ₃ SO ₂ K (%)
a	1,9	67,2	27,9	41,5
b	2,3	64,2	43,2	67,3
c	3,9	65,3	44,2	67,8
d	6,9	69,4	39,6	57,1
e	8,9	69,1	39,9	57,7

В этих опытах отмечают образование ионов фторида при выходе RR, примерно 25%

Констатируют отчетливое увеличение выхода и селективности при переходе от условий, используемых в опыте а), к условиям, используемым в опыте b) Оптимум находится в интервале от 2 до 8%, около 4%

Пример 9

Этот пример иллюстрирует серию опытов, в которых ионы фторида, были введены в реакционную среду в начале реакции

Опыт 9 а осуществлялся в НМП в соответст-

вии с методикой примера 5, опыт d, прибавляя 1 моль фторида калия на моль исходной трифторкарбоновой кислоты

Опыты 9 b - d осуществлялись в ДМФ в соответствии с протоколом опыта 5 с, прибавляя различные количества KF

Опыты 9 e, f, g осуществлялись в тех же самых растворителях при использовании на этот раз фторида цезия

Полученные результаты приведены в ниже-следующей таблице 5

Таблица 5

Essai	Solvent	Fluorure F ⁻ /CF ₃ CO ₂ K % mol	H ₂ O/CF ₃ CO ₂ K % mol	ТТ CF ₃ CO ₂ K %	RR CF ₃ SO ₂ K %	RT CF ₃ SO ₂ K %
5 d	NMP	0	1,7	67,1	27,9	41,5
9 a	"	KF 100	0,9	54,1	39,1	72,3
5 c	DMF	0	1	73,5	41,8	56,9
9 b	"	KF 100	2	63,4	44,3	70
9 c	"	KF 10	1,4	73,8	45,9	62,2
9 d	"	KF 1	1,7	76	44,8	58,9
9 e	NMP	CsF 100		57,7	37,4	64,8
9 f	"	CsF 10	1,3	67,2	42,9	63,8

		17	45322	18		
9 g	DMF	CsF 100	1.9	62.6	46.2	73.8

Во всех случаях степень превращения $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ ограничена присутствием фторидов и отмечают повышение селективности и, в целом выходов

Пример 10

В этом примере сравнивают результаты, полученные в отсутствие и в присутствии комплек-

сообразующего коронного простого эфира 18-краун-6

Различные опыты осуществляли в разных растворителях в соответствии с методикой, указанной в примере 6

Результаты представлены в нижеследующей таблице

Таблица 6

опыт	растворитель	$\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ (%) мол)	$18\text{Cr}_6/\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ (%) мол)	ТТ (%)	RR $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ (%)	RR F^- (%)	RT $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ (%)
5 d	NMP	1,9	0	67,2	27,9	25,1	41,5
10 a	NMP	1,5	25	73,8	23,8	0	32,2
5 b	CH_3CN	1,6	0	12,6	3	3	23,8
10 b	CH_3CN	1,5	25	47,6	6,1	3	12,8
5 e	бензонитрил	1,5	0	22,1	7,4	3,6	33,5
10 c	бензонитрил	1,2	25	35,8	14,8	5,7	41,3
5 i	ксилол	0,5	0	23,2	4,4	3	19
10 d	ксилол	0,5	25	28,4	6,3	3	22,2

Во всех случаях отмечают улучшение превращения исходного продукта без значительного влияния на разложение фторидов. Процесс разложения даже снижается при использовании растворителя ПМП

В опытах b, c, d реальный выход $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ имеет наилучшие показатели при использовании комплексобразователя

Пример 11

Этот пример показывает кинетику реакции,

осуществленной в опыте 5 d

Степень превращения трифторацетата, реальный выход и эффективность превращения трифторметилсульфината, а также реальный выход по ионам фторида были определены при изменении времени осуществления реакции от 2 до 9час 30мин

Полученные результаты приведены в нижеследующей таблице 7

Таблица 7

опыт	время час	$\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ мол %	ТТ %	RR $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ %	RR F^- %	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ %
11 a	2	1,3	46,2	23,5	3	51
11 b	4	1,2	52,7	42,1	3	79,9
5 d	6	1,9	67,2	27,9	25,1	41,5
11 c	9час 30мин	1,3	81,4	4,1	83,3	5

Отмечают максимальные показатели выхода и селективности к 4 часам протекания реакции

Когда продолжительность реакции возрастает, то выход падает и отмечают увеличение ионов фторида, что указывает на разложение трифторметильных групп в реакционной среде

Пример 12 Получение пентафторэтилсульфиновой кислоты

В реактор, аналогичный указанному в примере 1, вводят 40г NMP, 7,07г $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOK}$ безводного (35ммол), а затем 4,9г (76ммол) SO_2

Смесь нагревают в закрытом реакторе при температуре, равной 140°C , в течение 6 часов

Изменение давления внутри реактора с начала процесса и до завершения реакции составляет 3,5 бара

Реакционную массу поглощают водой, после чего осуществляют анализ с помощью ЯМР ^{19}F

Степень превращения ТТ составляет 85%, выход реакции RR составляет 73%, эффективность превращения RT составляет 86,2% Выделяют продукт в виде соли калия

Пример 13 Получение гептафторпропилсуль-

финовой кислоты

В реактор, аналогичный описанному в примере 1, вводят 40г NMP, 8,8г $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ безводного (35ммол), а затем 4,9г (76ммол) SO_2

Смесь нагревают в закрытом реакторе при температуре 140°C в течение 1 часа 30 минут

Изменение давления внутри реактора от начала процесса до завершения реакции составляет 4,5 бара

Реакционную массу поглощают водой, после чего ее анализируют с помощью ЯМР ^{19}F

Степень превращения ТТ составляет 85%, выход реакции RR составляет 70%, а эффективность превращения RT составляет 82%

Выделяют продукт в виде соли калия

Пример 14 Получение трифторметилсульфинилхлорида

Трифторметилсульфинат калия получают в условиях, аналогичных указанным в примере 4

DMF удаляют из реакционной смеси путем отгонки под вакуумом при температуре, превышающей $55 - 60^\circ\text{C}$

Кубовый остаток поглощают ацетонитрилом,

после чего проводят фильтрование. Фильтрат подвергают перегонке с тем, чтобы удалить растворитель и выделяют трифторметилсульфинат калия со степенью чистоты 96% по отношению к неочищенной реакционной смеси, анализирование которой осуществляют с помощью ионной хроматографии.

Продукт, полученный в результате этой операции, поглощают толуолом и добавляют тионилхлорид SOCl_2 , взятый в стехиометрическом количестве по отношению к трифторметилсульфинату. Трифторметилсульфинилхлорид (CF_3SOCl) получают с выходом 65%.

Пример 15. Получение трифторметилсульфонилхлорида.

Трифторметансульфинат калия получают в условиях, аналогичных указанным в примере 4.

ДМФ удаляют из реакционной смеси путем ее перегонки под вакуумом при температуре, не превышающей 60°C .

Кубовый остаток поглощают водой.

Через водный раствор барботируют хлор, взятый в стехиометрическом количестве по

отношению к трифторметилсульфинату, присутствующему в среде.

Температура реакции составляет $0 - 5^\circ\text{C}$.

С помощью декантации нижнего слоя выделяют трифторметилсульфонилхлорид.

Этот неочищенный продукт подвергают перегонке, температура кипения $28 - 31^\circ\text{C}$. Выход составляет 80% по отношению к трифторметилсульфинату, присутствующему в среде.

Пример 16. Получение трифторметилсульфокислоты (трифлиновой кислоты).

Водный раствор, полученный в условиях, аналогичных описанным в примере 15, окисляют с помощью 30 объемов перекиси водорода. При этом необходим избыток перекиси водорода в количестве 10% по отношению к трифторметилсульфинату калия.

Температура реакции составляет 5°C .

После перегонки воды и сушки полученные соли подкисляют 100%-ной серной кислотой. Таким образом отделяют трифлиновую кислоту от трифторуксусной кислоты.