



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 103429560 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201280013934. 8

US 3394204 A, 1968. 07. 23, 全文 .

(22) 申请日 2012. 02. 16

US 3662071 A, 1972. 05. 09, 全文 .

(30) 优先权数据

US 2005/0215836 A1, 2005. 09. 29, 全文 .

61/443, 297 2011. 02. 16 US

Takeo Komata et al. The cross-aldol reaction of hexafluoroacetone (HFA) with ketones catalyzed by an acid. 《Journal of Fluorine chemistry》. 2007, 第 128 卷第 903 页 Scheme 3, 第 905 页 Scheme 11.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/025396 2012. 02. 16

审查员 吴志威

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/112751 EN 2012. 08. 23

(73) 专利权人 碳卤化合物产品公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 P · 小马泽尔 N · 巴夫利

J · 斯文森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C07C 31/38(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3365504 A, 1968. 01. 23, 全文 .

权利要求书2页 说明书3页

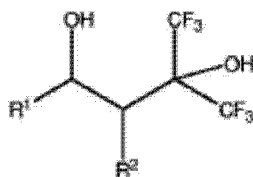
(54) 发明名称

制备氟化二醇的方法

(57) 摘要

通过在蒸汽相内,使相应的酮-醇或醛-醇与氢气在钨催化剂上反应,制备氟化二醇化合物的方法。

1. 制备下式的氟化二醇化合物的方法：

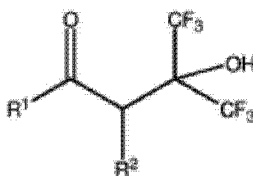


其中

R^1 表示 H 或 C_{1-8} 烷基；和

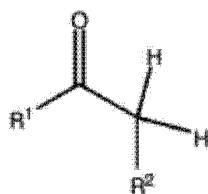
R^2 表示 H, C_{1-8} 烷基, 卤代 C_{1-8} 烷基, C_{3-6} 环烷基或卤代 C_{3-6} 环烷基；

所述方法包括在蒸汽相中,使下式的氟化前体化合物与氢气在钨催化剂上反应：

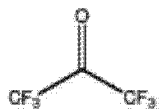


其中 R^1 和 R^2 具有以上给出的含义。

2. 权利要求 1 的方法,其中 R^1 表示 H,和 R^2 表示 H 或 C_{1-4} 烷基。
3. 权利要求 1 的方法,其中 R^1 表示 H,和 R^2 表示 H。
4. 权利要求 1 的方法,其中钨催化剂被负载或者未被负载。
5. 权利要求 4 的方法,其中钨催化剂负载在选自活性炭,氧化铝和氧化硅中的载体上。
6. 权利要求 5 的方法,其中钨催化剂负载在活性炭载体上。
7. 权利要求 6 的方法,其中在活性炭催化剂上的钨的存在浓度为 0.5-20wt%,基于催化剂的总重量。
8. 权利要求 1 的方法,其中催化剂包含在 100-350℃的温度下的催化剂床内。
9. 权利要求 8 的方法,其中催化剂床的温度为 150-250℃。
10. 权利要求 1 的方法,该方法在 0-1033.5kPa 表压的压力下进行。
11. 权利要求 10 的方法,该方法在 68.9-344.5kPa 表压的压力下进行。
12. 权利要求 1 的方法,其中氢气与氟化前体化合物接触的氢气量为 1-10mol 当量,基于前体化合物的用量。
13. 权利要求 12 的方法,其中氢气与氟化前体化合物接触的氢气量为 1-5mol 当量,基于前体化合物的用量。
14. 权利要求 1 的方法,其中在前体化合物与钨催化剂接触之前,汽化前体化合物。
15. 权利要求 1 的方法,其中前体化合物与溶剂混合汽化或者不与溶剂混合汽化。
16. 权利要求 15 的方法,其中前体化合物与溶剂混合汽化。
17. 权利要求 16 的方法,其中溶剂选自醚和醇。
18. 权利要求 17 的方法,其中溶剂选自叔丁基甲基醚,甲醇,乙醇和异丙醇。
19. 权利要求 1 的方法,该方法以间歇法或连续法形式进行。
20. 权利要求 19 的方法,该方法以连续法形式进行。
21. 权利要求 1 的方法,其中通过包括使下式的化合物：



与下式的六氟丙酮反应的方法：



制备前体化合物。

制备氟化二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过氢化氟化的前体化合物,制备氟化二醇化合物的方法。

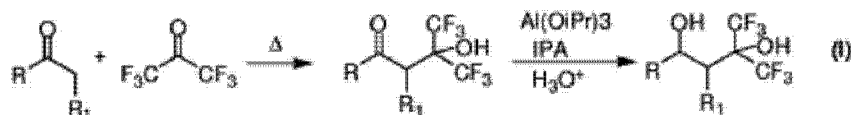
背景技术

[0002] 近年来对合成含氟二醇的分子具有显著大的兴趣。这些氟化二醇在合成下一代光致抗蚀剂材料用单体中用作前体,例如如美国专利 Nos. 7, 067, 691, 7, 495, 135 和 7, 442, 828 中所述。

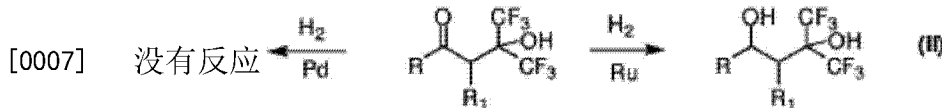
[0003] 可通过使六氟丙酮与各种羰基化合物反应,接着还原羰基,制造所需的氟化二醇,从而制造氟化二醇。氟化二醇可转化成它们的丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯以供用作单体。

[0004] 美国专利 No. 3, 662, 071 教导了通过 (1) 使六氟丙酮 (或氯二氟丙酮) 与合适的酮在 160°C 下反应,和 (2) 用异丙醇铝和异丙醇还原步骤 1 制造的酮-醇,从而合成各种氟化二醇的方法 (流程 I)。这一还原法的缺点是,生成必须弃置的显著量的铝废料。这导致较低的生产率,因为一些有机产物留在水相中,且存在与扔掉铝废料有关的增加的成本。

[0005]



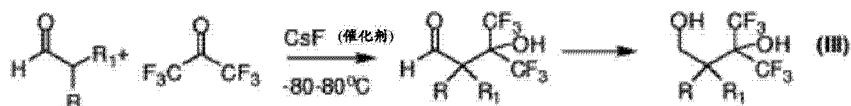
[0006] 通过在钌催化剂上还原使六氟丙酮和羰基化合物与氢气反应制造的酮醇,美国专利 No. 7, 205, 443 解决了这一问题 (流程 II)。



[0008] 这一专利进一步教导了这种还原可仅仅使用钌作为催化剂进行。专利权人提及使用钯和铂得到差的结果。来自实验部分的实例表明采用铂作为催化剂转化率小于 5%,和使用 Pd 作为氢化催化剂基本上没有转化 (流程 II)。

[0009] 美国专利 No. 3, 440, 285 要求保护使脂族醛与氟化酮,例如六氟丙酮反应,生成氟化的羟基取代的醛的方法。然后,使用已知的试剂,例如氢化铝锂、硼氢化钠、硼氢化锂或异丙醇铝,还原这些羟基醛成氟化二醇 (流程 III)。这些还原方法或者不容易按比例放大或者生成显著量的金属废物副产物。这一专利还教导可在铯、铂上或者使用阮内镍催化剂氢化,实现羟基醛的还原。没有提及使用便宜得多的钯作为催化剂进行这一转化。

[0010]

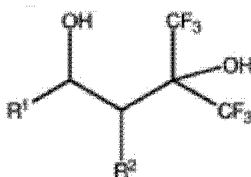


[0011] 需要一种更清洁的方法,它不生成废物且优选是连续的,并使用不那么昂贵的催化剂。

发明内容

[0012] 采用本发明,满足了这些和其他目的,其中在第一个实施方案中,本发明涉及制备下式的氟化二醇化合物的方法:

[0013]



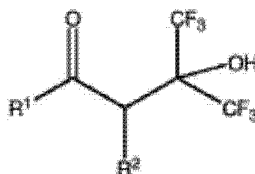
[0014] 其中

[0015] R¹表示氢,任选取代的烷基或任选取代的环烷基;和

[0016] R²表示氢,任选取代的烷基或任选取代的环烷基;

[0017] 所述方法包括在蒸汽相中,使下式的氟化前体化合物与氢气在钯催化剂上反应:

[0018]



[0019] 其中 R¹和 R²具有以上给出的含义。

[0020] 令人惊奇地,我们已发现,在蒸汽相中的上述反应得到非常好的转化率与产率,这与以上所述的专利的教导直接相反。

具体实施方式

[0021] 尤其在上式中, R¹表示 H 或 C₁₋₈烷基, R²表示 H, C₁₋₈烷基, 卤代 C₁₋₈烷基, C₃₋₆环烷基或卤代 C₃₋₆环烷基的情况下,进行该反应,得到非常良好的转化率和产率。在非常特别优选的实施方案中, R¹表示 H, 和 R²表示 H 或 C₁₋₄烷基。在特别优选的实施方案中, R¹表示 H, 和 R²表示 H。当 R¹为 H 时,可预期转化率的数量级大于 90%, 优选大于 95%, 最优选大于 99%; 和产率大于 90%, 优选大于 95%。当 R¹不是 H 时,可预期转化率数量级 5%, 可能地更多; 和产率大于 90%, 优选大于 95%。

[0022] 钯催化剂被负载或者未被负载。在一个实施方案中,钯催化剂未被负载。在另一实施方案中,钯催化剂负载在任何合适的载体上。在尤其优选的实施方案中,钯催化剂负载在选自活性炭,氧化铝和氧化硅中的载体上。在特别优选的实施方案中,钯催化剂负载在活性炭载体上。

[0023] 在载体上的催化剂量可在大的范围内变化,这是本领域技术人员已经公知的。在其中钯催化剂负载在活性炭载体上的特别优选的实施方案中,优选的范围是在活性炭催化剂上的钯以 0.5-20wt% 的浓度存在,基于催化剂的总重量。

[0024] 催化剂床的温度也可以以本领域技术人员公知的方式变化。在优选的实施方案中,催化剂包含在 100-350℃ 的温度下的催化剂床内。在特别优选的实施方案中,催化剂床的温度为 150-250℃。

[0025] 在优选的实施方案中,本发明的方法在 0-150psi (0-1033.5kPa 表压) 的压力下进

行。在特别优选的实施方案中,压力范围为 10-50psi (68.9-344.5kPa 表压)。

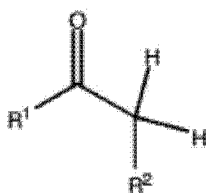
[0026] 反应了的氢气量优选为 1-10mol 当量,基于前体化合物的用量。在特别优选的实施方案中,反应了的氢气量为 1-5mol 当量,基于前体化合物的用量。

[0027] 优选在前体化合物与钯催化剂接触之前,汽化前体化合物,但这不是绝对必须的。在汽化前体化合物的任何时候,前体化合物与溶剂混合汽化或者不与溶剂混合汽化。若前体化合物与溶剂混合汽化,则溶剂选自醚和醇,优选地,溶剂选自叔丁基甲基醚,甲醇,乙醇和异丙醇。

[0028] 可在间歇法或者连续法中进行本发明的方法。在一个优选的实施方案中,本发明的方法以间歇法进行。在尤其优选的实施方案中,本发明的方法以连续法进行。

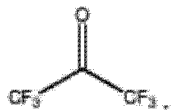
[0029] 前体化合物是本领域公知的且可通过任何已知的制备流程来制备。在优选的实施方案中,通过包括使下式的化合物:

[0030]



[0031] 与下式的六氟丙酮反应的方法:

[0032]



[0033] 制备前体化合物,

[0034] 其中 R¹为氢,可使用在美国专利 No. 3, 440, 285 中列出的工序,制备前体化合物,其全部内容在此通过参考引入。

[0035] 在 R¹不是氢的情况下,可使用美国专利 No. 3, 662, 071 中列出的工序,制备前体化合物,其全部内容在此通过参考引入。

[0036] 现参考下述实施例,更加详细地描述本发明:

[0037] 实施例

[0038] 用 2% 披钯碳填充直径 1 英寸的 6 英尺长的管道。加热该管道到 170℃,并共汽化 1, 1, 1- 三氟 -2- 三氟甲基 -2- 羟基 -4- 丁醛 (羟基醛) 与 10wt% 叔丁基甲醚的混合物,并在炽热管道的下游喂入 5mol 当量的氢气。在炽热管道的下游,在 10psi (68.9kPa 表压) 的压力下和在 1.0mol/hr 羟基醛的速率下喂入该气体混合物。所需的 1, 1, 1- 三氟 -2- 三氟甲基 -2, 4- 丁二醇 (丁二醇) 的产率为 99%。

[0039] 尽管结合以上列出的具体实施方案描述了本发明,但它们的许多替代,改性和其他变化对本领域的技术人员来说是显然的。所有这些替代,改性和变化打算落在本发明的精神和范围内。