(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111065616 A
(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201880055242.7

(22)申请日 2018.09.10

(30)优先权数据
62/556744 2017.09.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/050229 2018.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/051389 EN 2019.03.14

(71)申请人 科慕埃弗西有限公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 彭晟 A.杰克逊 S.布兰兹塔德特 M.J.纳帕

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王琳 黄希贵

(51)Int.Cl.
C07C 17/278(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

用于制备(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯的液相方法

(57)摘要

本文公开了在液相中产生E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法。还公开了制备$CF_3CH_2CHClCF_3$和$CF_3CHClCH_2CCl_3$的方法。

CN 111065616 A

1.一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法,包括:

用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$,以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物,

其中所述方法是液相方法。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(13351zz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述碱选自氢氧化锂、氧化锂、氢氧化钠、氧化钠、氢氧化钾、氧化钾、氢氧化铷、氧化铷、氢氧化铯、氧化铯、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化锶、氧化锶、氢氧化钡和氧化钡。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述碱是氢氧化钾或氢氧化钠。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述碱在约4M至约12M的水溶液中。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在相转移催化剂的存在下进行,所述相转移催化剂选自季铵盐、杂环铵盐、有机鏻盐和非离子化合物。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述相转移催化剂选自苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛酰基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、二甲基二苯基碘化鏻、甲基三苯氧基碘化鏻、四丁基溴化鏻、四丁基氯化鏻、十六烷基三丁基溴化鏻和DL-α-生育酚甲氧基聚乙二醇琥珀酸酯。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述相转移催化剂是甲基三辛基氯化铵。

9.根据权利要求6所述的方法,其中所述碱是氢氧化钠,并且所述相转移催化剂是甲基三辛基氯化铵。

10.根据权利要求1所述的方法,其中所述E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从所述混合物中分离。

11.根据权利要求1所述的方法,其中根据第二种方法制备所述$CF_3CH_2CHClCF_3$,所述第二种方法包括在催化剂存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触,其中所述第二种方法是液相方法。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述催化剂是选自以下的金属卤化物:SbF_5、$SbCl_5$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$MoCl_6$、WCl_6、氯氟化锑(V)、以及它们的组合。

13.根据权利要求12所述的方法,其中所述金属卤化物选自SbF_5、$TaCl_5$和氯氟化锑(V)。

14.根据权利要求11所述的方法,其中所述第二种方法在约50℃至约100℃的温度下进行。

15.根据权利要求11所述的方法,其中通过第三种方法制备所述$CF_3CHClCH_2CCl_3$,所述第三种方法包括在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触,其中所述第三种方法是液相方法。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述有机磷化合物选自磷酸酯、磷酸酰胺、膦酸、膦酸酯、次膦酸、次膦酸酯、氧化膦、膦酰亚胺、鏻盐、磷烯、亚磷酸酯/盐、膦酸盐、次膦酸盐和膦。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述有机磷化合物是磷酸三丁酯。

18.根据权利要求15所述的方法,其中所述催化剂的金属选自Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr和Mn。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述金属是Fe。

20.根据权利要求15所述的方法,其中所述第三种方法在约100℃至约120℃的温度下进行。

21.一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法,包括:

(a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氧化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$;

(b)在催化剂的存在下使所述$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$;以及

(c)用有效量的碱处理所述$CF_3CH_2CHClCF_3$,以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物,

其中所述方法是液相方法。

22.根据权利要求21所述的方法,其中步骤(c)在相转移催化剂的存在下进行。

23.根据权利要求21所述的方法,其中步骤(c)的所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

24.根据权利要求21所述的方法,其中所述E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从所述混合物中分离。

25.一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法,包括:

(a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$;

(b)在催化剂的存在下使所述$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$;以及

(c)在相转移催化剂的存在下用有效量的碱处理所述$CF_3CH_2CHClCF_3$,以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物,其中所述方法是液相方法。

26.根据权利要求25所述的方法,其中步骤(c)的碱为氢氧化钠。

27.根据权利要求25所述的方法,其中步骤(c)的所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

28.根据权利要求25所述的方法,其中所述E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从所述混合物中分离。

29.一种组合物,所述组合物包含:

(a)E-$CF_3CH=CHCF_3$;以及

(b)选自以下的一种或多种附加化合物:六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$,

其中所述组合物包含大于约99mol%的E-$CF_3CH=CHCF_3$。

用于制备(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯的液相方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年9月11日提交的美国临时申请序列号62/556,744的权益,其公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本文的公开内容涉及一种用于由$CF_3CH_2CHClCF_3$制备(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(E-$CF_3CH=CHCF_3$)的液相方法。本文的公开内容还提供了制备$CF_3CH_2CHClCF_3$和$CF_3CHClCH_2CCl_3$的方法。

背景技术

[0004] 各种类型的聚氨酯泡沫塑料都需要发泡(膨胀)剂来制造它们。历史上,聚氨酯泡沫使用CFC(氯氟烃)和HCFC(氢氯氟烃)作为主要发泡剂。由于在平流层臭氧的破坏中牵涉到含氯分子,所以CFC变得不受欢迎。此外,《蒙特利尔议定书》限制了CFC的产生和使用。HCFC已被认为CFC的替代品,并且目前被用作泡沫发泡剂。但是,也已显示出HCFC有助于平流层臭氧的消耗,因此,对其使用进行了审查。HCFC的广泛使用已计划最终在《蒙特利尔议定书》下逐步淘汰。

[0005] 氢氟烯烃(HFO)代表一类化合物,在全球变暖潜能值低的聚氨酯及相关泡沫中用作发泡剂。先前已经描述了用于制造HFO的方法(例如,美国专利公开号2007/152200描述了包含不饱和碳氟化合物的灭火和抑火组合物以及制备HFO的方法)。美国专利号8,461,401描述了一种用于制备六氟-2-丁烯(HFO-1336)的方法。然而,当在液相中进行时,该方法遭受产率损失。为了使该方法的第一步中的产率损失最小,采用了气相法。整个过程涉及一个液相步骤和两个气相步骤。使用气相反应器的成本可能很高。

[0006] 因此,需要一种用于制备HFO,特别是HFO-1336的方法,该方法可降低成本,从而提高产率。还需要一种可在一个相例如液相中完成的制备HFO的方法。

[0007] 通过引用并入

[0008] 在本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请都以相同的程度通过引用并入本文,就好像每个单独的出版物、专利或专利申请被明确地和单独地指出通过引用并入一样。如发生矛盾,以本申请(包括本文的任何定义)为准。

发明内容

[0009] 本文提供了一种用于制备(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(E-$CF_3CH=CHCF_3$;E-1336mzz)的方法。本文提供的方法包括用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf),以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物,其中该方法是液相方法。在一些实施方案中,混合物包含E-$CF_3CH=CHCF_3$以及六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

[0010] 在一些实施方案中,碱选自氢氧化锂、氧化锂、氢氧化钠、氧化钠、氢氧化钾、氧化

钾、氢氧化铷、氧化铷、氢氧化铯、氧化铯、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化锶、氧化锶、氢氧化钡和氧化钡。在一些实施方案中，碱为氢氧化钾。在一些实施方案中，碱为氢氧化钠。在一些实施方案中，碱在水溶液中。在一些实施方案中，水溶液中碱的浓度为约4M至约12M。

[0011] 在一些实施方案中，该方法在相转移催化剂的存在下进行。在一些实施方案中，相转移催化剂选自季铵盐、杂环铵盐、有机鏻盐和非离子化合物。在一些实施方案中，相转移催化剂选自苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛酰基氯化铵(methyltricaprylammonium chloride)、甲基三丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵(methyltrioctylammonium chloride)、二甲基二苯基碘化鏻、甲基三苯氧基碘化鏻、四丁基溴化鏻、四丁基氯化鏻、十六烷基三丁基溴化鏻和DL-α-生育酚甲氧基聚乙二醇琥珀酸酯。在一些实施方案中，相转移催化剂为甲基三辛基氯化铵。

[0012] 在本文提供的方法的一些实施方案中，碱为氢氧化钠，并且相转移催化剂为甲基三辛基氯化铵。

[0013] 在本文提供的方法的一些实施方案中，混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-CF_3CH=$CHCF_3$中的一种或多种。在一些实施方案中，以约95％或更高的产率产生E-CF_3CH=$CHCF_3$。在一些实施方案中，以相对于混合物的其他组分为约99mol％或更高的选择性产生E-CF_3CH=$CHCF_3$。

[0014] 在本文提供的方法的一些实施方案中，E-CF_3CH=$CHCF_3$基本上从混合物中分离。

[0015] 在一些实施方案中，该方法包括制备$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。在一些实施方案中，根据第二种方法制备$CF_3CH_2CHClCF_3$，该第二种方法包括在催化剂存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)与HF接触，其中第二种方法是液相方法。

[0016] 在一些实施方案中，催化剂为金属卤化物。在一些实施方案中，金属卤化物选自SbF_5、$SbCl_5$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$MoCl_6$、WCl_6、氯氟化锑(V)、以及它们的组合。在一些实施方案中，金属卤化物为SbF_5。在一些实施方案中，金属卤化物为$TaCl_5$。在一些实施方案中，金属卤化物为氯氟化锑(V)。

[0017] 在一些实施方案中，第二种方法在约50℃至约100℃的温度下进行。

[0018] 在一些实施方案中，以约93％或更高的产率产生$CF_3CH_2CHClCF_3$。在一些实施方案中，以约95％或更高的产率产生$CF_3CH_2CHClCF_3$。

[0019] 在一些实施方案中，该方法包括制备$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。在一些实施方案中，根据第三种方法制备$CF_3CHClCH_2CCl_3$，第三种方法包括在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触，其中第三种方法是液相方法。

[0020] 在一些实施方案中，有机磷化合物选自磷酸酯、磷酸酰胺、膦酸、膦酸酯(phosphonic ester)、次膦酸、次膦酸酯(phosphinic ester)、氧化膦、膦酰亚胺、鏻盐、磷烯、亚磷酸酯/盐(phosphite)、膦酸盐(phosphonate)、次膦酸盐(phosphinite)和膦。在一些实施方案中，有机磷化合物选自磷酸盐、二磷酸盐、三磷酸盐和三烷基磷酸盐。在一些实施方案中，有机磷化合物为磷酸三丁酯。

[0021] 在一些实施方案中，催化剂的金属选自Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr和Mn。在一些实施方案中，金属为Fe。

[0022] 在一些实施方案中，第三种方法在约100℃至约120℃的温度下进行。

[0023] 本文提供了一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法，包括：(a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$；(b)在催化剂的存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$；以及(c)用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$，以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物，其中该方法是液相方法。在一些实施方案中，步骤(c)在相转移催化剂的存在下进行。在一些实施方案中，混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。在一些实施方案中，E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从混合物中分离。

[0024] 本文提供了一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法，包括：(a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$；(b)在催化剂的存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$；以及(c)在相转移催化剂的存在下用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$，以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物，其中该方法是液相方法。在一些实施方案中，步骤(c)的碱为氢氧化钠。在一些实施方案中，混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。在一些实施方案中，E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从混合物中分离。

[0025] 本文还提供了一种组合物，其包含：(a)E-$CF_3CH=CHCF_3$，和(b)选自以下的一种或多种附加化合物：六氟异丁烯(1336mt)，1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)，(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$，其中组合物包含大于约99mol％的E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0026] 本文还提供了根据本文描述的方法制备的组合物，包含：(a)E-$CF_3CH=CHCF_3$，和(b)选自以下的一种或多种附加化合物：六氟异丁烯(1336mt)，1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)，(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$，其中组合物包含大于约99mol％的E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0027] 参考下文中的详细描述，其他目的和优点对于本领域技术人员将变得明显。

具体实施方式

[0028] 氢氟烯烃(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(E-$CF_3CH=CHCF_3$；E-1336mzz)是一种具有较低全球变暖潜能值的发泡剂。本文提供了一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的方法。该方法是液相方法，包括以下步骤：

[0029] (a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)；

[0030] (b)在催化剂的存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)；以及

[0031] (c)用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)，以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物。

[0032] 在一些实施方案中，步骤(c)在相转移催化剂的存在下进行。

[0033] 在一些实施方案中，E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)基本上从混合物中分离。

[0034] 步骤(a)-$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)的产生

[0035] 在步骤(a)中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生2,4,4,4-四氯-1,1,1-三氟丁烷($CF_3CHClCH_2CCl_3$;343jfd)。在液相中进行四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯的反应。

[0036] 在一些实施方案中，步骤(a)的有机磷化合物为磷酸酯、磷酸酰胺、膦酸、膦酸酯、次膦酸、次膦酸酯、氧化膦、膦酰亚胺、鏻盐、磷烯、亚磷酸酯/盐、膦酸盐、次膦酸盐或膦。在一些实施方案中，有机磷化合物为磷酸盐、二磷酸盐、三磷酸盐或三烷基磷酸盐。在一些实施方案中，有机磷化合物为磷酸三丁酯。

[0037] 在一些实施方案中，步骤(a)的有机磷化合物包含按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约0.1％至约5％。例如，按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约0.5％至约2.5％，或约1％至约1.5％。

[0038] 在一些实施方案中，步骤(a)的催化剂的金属为铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钼(Mo)、铬(Cr)或锰(Mn)。在一些实施方案中，金属为铁。在一些实施方案中，包含金属的催化剂是铁粉。

[0039] 在一些实施方案中，包含步骤(a)的金属的催化剂包含按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约0.01％至约1％。例如，按组合物的重量计的约0.1％至约0.7％，或约0.3％至约0.6％。在一些实施方案中，包含金属的催化剂包含按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约0.5％。

[0040] 在一些实施方案中，四氯化碳可以按组合物的重量计的约50％至约90％的量存在于步骤(a)的反应混合物组合物中。例如，按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约55％至约85％，约60％至约80％，约65％至约75％或约68％至约72％。

[0041] 在一些实施方案中，3,3,3-三氟丙烯可以按组合物的重量计的约10％至约50％的量存在于步骤(a)的反应混合物组合物中。例如，按步骤(a)的反应混合物组合物的重量计的约15％至约45％，约20％至约40％，约25％至约35％或约28％至约32％。

[0042] 在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，在约90℃至约130℃、约100℃至约120℃或约105℃至约115℃的温度下进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，在约90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃或约130℃的温度下进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。

[0043] 在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)持续约1小时至约10小时或者约2小时至约5小时的时间。在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)持续约1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、7小时、8小时、9小时或约10小时的时间。

[0044] 在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，可以在约90℃至约130℃、约100℃至约120℃或约105℃至约115℃的温度下进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)持续约1小时至约10小时或约2小时至约5小时的时间。在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下.在约105℃至约115℃的温度下进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)持续约2小时至约5小时的时间。在一些实施方案中，在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下，

在约110℃的温度下进行使液相四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯反应以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)持续约3个小时。

[0045] 在一些实施方案中,在步骤(b)之前分离$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。在一些实施方案中,分离出具有大于约90%、92%、94%、96%或大于约98%的纯度的$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。在一些实施方案中,通过色谱法确定纯度。在一些实施方案中,通过气相色谱法(GC)分析确定纯度。

[0046] 在一些实施方案中,约95%或更高的3,3,3-三氟丙烯转化为$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。例如,约95%、96%、97%、98%、99%或100%的3,3,3-三氟丙烯转化为$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。在一些实施方案中,相对于混合物的其他组分,以约80mol%至约100mol%,或者约85mol%至约95mol%,或者约87mol%至约90mol%的选择性产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。

[0047] 步骤(b)-$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)的产生

[0048] 在步骤(b)中,在催化剂存在下用氟化氢(HF)处理$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)以产生2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_3CH_2CHClCF_3$;346mdf)。在液相中进行$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)与HF反应。

[0049] 在一些实施方案中,步骤(b)的催化剂是金属卤化物。在一些实施方案中,金属卤化物为SbF_5、$SbCl_5$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$MoCl_6$、WCl_6、氯氟化锑(V)、或它们的组合。在一些实施方案中,催化剂是SbF_5、$TaCl_5$、氯氟化锑(V)或它们的组合。在一些实施方案中,催化剂是SbF_5。在一些实施方案中,催化剂是$TaCl_5$。在一些实施方案中,催化剂是氯氟化锑(V)。

[0050] 在一些实施方案中,步骤(b)的催化剂包含按步骤(b)的反应混合物组合物的重量计的约0.1%至约20%。例如,按组合物的重量计的约1%至约15%,或约5%至约10%,或约10%至约15%。在一些实施方案中,催化剂包含按步骤(b)的反应混合物组合物的重量计的约8%至约10%或约12%至约15%。

[0051] 在一些实施方案中,$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)可以按组合物的重量计的约20%至约50%的量存在于步骤(b)的反应混合物组合物中。例如,按步骤(b)的反应混合物组合物的重量计的约25%至约45%,约30%至约40%或约32%至约35%。

[0052] 在一些实施方案中,HF可以按组合物的重量计的约40%至约70%的量存在于步骤(b)的反应混合物组合物中。例如,按步骤(b)的反应混合物组合物的重量计的约45%至约65%,约50%至约60%或约52%至约56%。

[0053] 在一些实施方案中,步骤(b)的反应物可同时添加在一起。在一些实施方案中,步骤(b)的反应物可以任何顺序依次添加在一起。在一些实施方案中,步骤(b)的反应物按以下顺序依次添加:(1)催化剂;(2)HF;(3)$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)。

[0054] 在一些实施方案中,在添加催化剂之后,将步骤(b)的反应混合物组合物冷却至约0℃至约20℃,诸如约0℃、5℃、10℃、15℃或约20℃的温度。在一些实施方案中,在添加催化剂之后,在添加HF之前将步骤(b)的反应混合物组合物冷却至约0℃至约20℃的温度。

[0055] 在一些实施方案中,在添加HF之后,将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约90℃至约120℃,或约100℃至约110℃,诸如约90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃或约20℃的温度。在一些实施方案中,加热进行约30分钟至约5小时,或者约30分钟、1小时、2小时、3

小时、4小时或约5小时的时间。在一些实施方案中，将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约90℃至约120℃，或者约100℃至约110℃的温度保持约30分钟至约5小时的时间。在一些实施方案中，在添加HF之后，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之前将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约90℃至约120℃或者约100℃至约110℃的温度保持约30分钟至约5小时的时间。

[0056] 在一些实施方案中，在添加HF之后，将步骤(b)的反应混合物组合物冷却至约0℃至约20℃，诸如约0℃、5℃、10℃、15℃或约20℃的温度。在一些实施方案中，在添加HF之后，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之前，将步骤(b)的反应混合物组合物冷却至约0℃至约20℃的温度。

[0057] 在一些实施方案中，在添加HF之后，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之前，将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约90℃至约120℃或者约100℃至约110℃的温度保持约30分钟至约5小时的时间，然后冷却至约0℃至约20℃的温度。

[0058] 在一些实施方案中，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之后，将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约50℃至约150℃、约75℃至约130℃或者约100℃至约115℃的温度。在一些实施方案中，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之后，将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃或约150℃的温度。在一些实施方案中，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之后，将步骤(b)的反应混合物组合物加热持续约5小时至约30小时或者约15小时至约25小时的时间。在一些实施方案中，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之后，将步骤(b)的反应混合物组合物加热持续约5小时、10小时、15小时、20小时、24小时、或约30小时的时间。在一些实施方案中，在添加$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)之后，将步骤(b)的反应混合物组合物加热至约50℃至约150℃、约75℃至约130℃、或者约100℃至约115℃的温度保持约5小时至约30小时或者约15小时至约25小时的时间。

[0059] 在一些实施方案中，在步骤(c)之前，分离出在催化剂存在下在$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)和HF之间的液相反应中产生的$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。在一些实施方案中，分离出具有纯度大于约90mol％、91mol％、92mol％、93mol％、94mol％、95mol％、96mol％、97mol％、98mol％或大于约99mol％的$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。在一些实施方案中，通过色谱法确定纯度。在一些实施方案中，通过气相色谱法(GC)分析确定纯度。

[0060] 在一些实施方案中，约95％或更多的$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)转化为$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。例如，约95％、96％、97％、98％、99％或100％的$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)转化为$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。

[0061] 在一些实施方案中，在催化剂存在下的在$CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)和HF之间的液相反应中，以大于约90％、91％、92％、93％、94％、95％、96％、97％、98％或99％的产率产生$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)。

[0062] 步骤(c)-E-$CF_3CH{=}CHCF_3$(E-1336mzz)的产生

[0063] 在步骤(c)中，用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)，以形成包含E-$CF_3CH{=}CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物。在液相中进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH{=}CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物。

[0064] 在一些实施方案中，步骤(c)的碱为无机碱。在一些实施方案中，步骤(c)的碱为氢

氧化锂、氧化锂、氢氧化钠、氧化钠、氢氧化钾、氧化钾、氢氧化铷、氧化铷、氢氧化铯、氧化铯、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化锶、氧化锶、氢氧化钡和氧化钡。在一些实施方案中，碱为氢氧化钾。在一些实施方案中，碱为氢氧化钠。

[0065] 在一些实施方案中，步骤(c)的碱为水溶液形式。在一些实施方案中，水溶液中碱的浓度为约1M至约12M，或者约4M至约12M，或者约5M至约10M。在一些实施方案中，水溶液中的碱浓度为约5M或约10M。

[0066] 在一些实施方案中，$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)可以按组合物的重量计的约20％至约60％的量存在于步骤(c)的反应混合物组合物中。例如，按步骤(c)的反应混合物组合物的重量计的约25％至约55％，约30％至约50％或约35％至约45％。

[0067] 在一些实施方案中，步骤(c)在相转移催化剂的存在下进行。在一些实施方案中，相转移催化剂为季铵盐、杂环铵盐、有机鏻盐或非离子化合物。在一些实施方案中，相转移催化剂为苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛酰基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、二甲基二苯基碘化鏻、甲基三苯氧基碘化鏻、四丁基溴化鏻、四丁基氯化鏻、十六烷基三丁基溴化鏻或DL-α-生育酚甲氧基聚乙二醇琥珀酸酯。在一些实施方案中，相转移催化剂为甲基三辛基氯化铵。可商购获得的示例性甲基三辛基氯化铵相转移催化剂是Aliquat®336(Sigma Aldrich，圣路易斯，密苏里州)。

[0068] 在一些实施方案中，相转移催化剂可以按组合物的重量计的约0.01％至约5％的量存在于步骤(c)的反应混合物组合物中。例如，按步骤(c)的反应混合物组合物的重量计的约0.1％至约2.5％，约0.5％至约1.5％或约0.9％至约1.3％。

[0069] 在一些实施方案中，在约50℃至约100℃、约60℃至约90℃、或者约60℃至约80℃的温度下进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物。在一些实施方案中，在约50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃或约100℃的温度下进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物。

[0070] 在一些实施方案中，进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物持续约1小时至约10小时或者约2小时至约5小时的时间。在一些实施方案中，进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物持续约1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、7小时、8小时、9小时或约10小时的时间。

[0071] 可在约50℃至约100℃、约60℃至约90℃、或者约60℃至约80℃的温度下进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物持续约1小时至约10小时或者约2小时至约5小时的时间。在一些实施方案中，在约60℃至约80℃的温度下进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物持续约1小时至约3小时的时间。在一些实施方案中，在约70℃的温度下进行使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物持续约2小时的时间。

[0072] 在一些实施方案中，使$CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)与有效量的碱反应以形成包含E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的混合物还会产生六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(13351zz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多

种。

[0073] 在一些实施方案中，E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)基本上从混合物中分离。在一些实施方案中，以大于约90％、92％、94％、95％、96％、97％、98％或99％的产率形成E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。在一些实施方案中，E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)的产率大于95％。

[0074] 在一些实施方案中，相对于反应混合物的其他组分，以大于约95mol％、96mol％、97mol％、98mol％或99mol％的选择性产生E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。在一些实施方案中，相对于反应混合物的其他组分，以约99mol％或更高的选择性产生E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。

[0075] 组合物

[0076] 本文还提供了包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)的组合物。在一些实施方案中，组合物包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)和一种或多种附加化合物。在一些实施方案中，该组合物包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)以及选自六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-CF_3CH=$CHCF_3$中的一种或多种的附加组分。

[0077] 在一些实施方案中，组合物包含大于约90mol％、91mol％、92mol％、93mol％、94mol％、95mol％、96mol％、97mol％、98mol％或大于约99mol％的E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。在一些实施方案中，该组合物包含大于约99mol％的E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。

[0078] 本文还提供了根据本文所述的方法制备的组合物。在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的组合物包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的组合物包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)和一种或多种附加化合物。在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的组合物包含E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)以及选自六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-CF_3CH=$CHCF_3$中的一种或多种的附加组分。

[0079] 在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的组合物包含大于约90mol％、91mol％、92mol％、93mol％、94mol％、95mol％、96mol％、97mol％、98mol％或大于约99mol％的E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的组合物包含大于约99mol％的E-CF_3CH=$CHCF_3$(E-1336mzz)。

[0080] 实施例

[0081] 在以下实施例中进一步定义本公开。应当理解，这些实施例虽然指示了优选的实施方案，但是仅以举例说明的方式给出。根据以上讨论和这些实施例，本领域技术人员可确定优选特征，并且在不脱离其精神和范围的情况下，可进行各种改变和修改以使其适应各种用途和条件。

[0082] 材料

[0083] 铁粉、四氯化碳、Aliquat® 336和氢氧化钠可从密苏里州圣路易斯的Sigma Aldrich获得。氟化氢、$SbCl_5$和3,3,3-三氟丙烯购自Synquest Labs,Inc.

[0084] 实施例1:343jfd的制备

[0085] 将3,3,3-三氟丙烯(66g,0.68mol)添加到在400mL哈司特镍合金反应器的四氯化碳(158g,1.0mol)、铁粉(1.12g,0.02mol)和磷酸三丁酯(2.66,0.01mol)的混合物中。将反

应器加热至110℃保持3小时。将混合物(217g)转移到容器中，并通过GC(100％3,3,3-三氟丙烯转化率，对343jfd的选择性为88％)进行分析。重复相同的反应两次，并组合所有三批材料。随后的分馏提供了299g的98％纯的$CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)。b.p.92-94℃/140托。^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ:4.52(^1H,q-d-d,$J^1=J^2=6.9Hz$,$J^3=1.8Hz$),3.44(^1H,d-d,$J^1=16.0Hz$,$J^2=1.9Hz$),3.26(^1H,d-d,$J^1=16.0Hz$,$J^2=7.6Hz$)。^{19}F NMR($CDCl_3$,376MHz)δ:-74.85(3F,d,J=6.9Hz)。MS(EI):213(M+-Cl)。

[0086] 实施例2:346mdf的制备

[0087] SbF_5催化剂

[0088] 在240mL Hastelloy C容器中装入SbF_5，并用干冰/丙酮冷却至20℃。添加HF，并且将容器冷却并抽真空3次。添加$CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)，并将该容器用N_2吹扫三次。然后将反应容器加热至所需温度并摇动20小时。添加50g冰水以淬灭反应。通过GC分析产物分布，并示于表1中。

[0089] $TaCl_5$催化剂

[0090] 将$TaCl_5$(10.5g)添加到210mL Hastelloy C反应器中，然后添加HF(49g)。将反应混合物加热至100℃保持1小时，并且然后冷却至0℃。添加$CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)，并将反应加热回100℃达20小时。添加50g冰水以淬灭反应。通过GC分析产物分布，并示于表1中。

[0091] 表1:产物分配

[0092]

	1	2	3	4
反应物				
343jfd	30g (0.12mol)	30g (0.12mol)	30g (0.12mol)	29g (0.12mol)
HF	48g (2.4mol)	48g (2.4mol)	48g (2.4mol)	49g (2.4mol)
催化剂	SbF_5 - 8.0g (0.037mol)	SbF_5 - 8.0g (0.037mol)	SbF_5 - 8.0g (0.037mol)	$TaCl_5$ – 12.5g (0.035mol)
产物				
E-1336mzz (％)	1.6	0.2	2.1	4.3
346mdf (％)	96.5	96.7	93.8	93.3
356mff	0.2	0.1	0.2	N/D
1326mxz	0.1	0.2	0.1	N/D
1336mt (％)	0.01	0.01	0.01	0.01
345lfd	0.7	1.8	2.0	N/D
未知 (％)	0.9	1	1.8	2.4
温度 (℃)	50	75	100	130
转化率 (％)	100	100	100	100

[0093] $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf):b.p.48-49℃。^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ:4.36(^1H,q-d-d,$J^1=J^2=6.9Hz$,$J^3=1.8Hz$),2.90-2.80(^1H,m),2.72-2.61(^1H,m)。^{19}F NMR($CDCl_3$,376MHz)

δ:-64.84--64.93(3F,s),-76.17--76.25(3F,s)。MS(EI):200(M+)。

[0094] 实施例3:E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的制备

[0095] 在室温(RT)下在0.27g甲基三辛基氯化铵(Aliquat® 336)存在下,将NaOH水溶液(6mL,0.06mol)添加到346mdf(10g,0.05mol)和水(6.8mL)中。添加后,将反应温度升高至70℃,并使用气相色谱法监测反应。2小时后,在干冰分离器中收集7.2g产物E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)(E-1336mzz选择性为99.4%,产率为95.4%)。

[0096] 实施例4:E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的制备

[0097] 在室温(RT)下,将KOH水溶液(6mL,0.06mol)添加到346mdf(10g,0.05mol)和水(6.8mL)中。添加后,将反应温度升高至70℃,并使用气相色谱法监测反应。2小时后,在干冰分离器中收集到7.6g产物E-CF3CH=CHCF3(E-1336mzz)(E-1336mzz选择性为99.5%,产率为96%)。

[0098] 产物组合物示出在下表2中,并且包含大于99%的E-1336mzz。

[0099] 表2:产物组合物

[0100]

产物
E-1336mzz(E-$CF_3CH=CHCF_3$)
Z-1336mzz(Z-$CF_3CH=CHCF_3$)
1336mt($CF_3(CF_3)C=CH_2$)
356mff($CF_3CH_2CH_2CF_3$)
1335lzz($CF_2ClCH=CHCF_3$)

[0101] 比较例:E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)的制备

[0102] 在室温(RT)下,将NaOH水溶液(6mL,0.06mol)添加到346mdf(10g,0.05mol)和水(6.8mL)中。添加后,将反应温度升高至70℃,并使用气相色谱法监测反应。2小时后,在干冰分离器中收集0.1g产物E-$CF_3CH=CHCF_3$(E-1336mzz)(产率:<1%)。

[0103] 其它实施方案

[0104] 1.在一些实施方案中,本申请提供一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法,包括:

[0105] 用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$,以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物,

[0106] 其中所述方法是液相方法。

[0107] 2.在一些实施方案中,本申请提供一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法,包括:

[0108] 用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$,以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$以及六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种的混合物,

[0109] 其中所述方法是液相方法。

[0110] 3.根据实施方案1或2所述的方法,其中所述碱选自氢氧化锂、氧化锂、氢氧化钠、氧化钠、氢氧化钾、氧化钾、氢氧化铷、氧化铷、氢氧化铯、氧化铯、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化锶、氧化锶、氢氧化钡和氧化钡。

[0111] 4.根据实施方案1或2所述的方法,其中所述碱是氢氧化钾。

[0112] 5.根据实施方案1或2所述的方法,其中所述碱是氢氧化钠。

[0113] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的方法,其中所述碱在水溶液中。

[0114] 7.根据实施方案6所述的方法，其中所述水溶液中碱的浓度为约4M至约12M。

[0115] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的方法，其中所述方法在相转移催化剂的存在下进行。

[0116] 9.根据实施方案8所述的方法，其中所述相转移催化剂选自季铵盐、杂环铵盐、有机鏻盐和非离子化合物。

[0117] 10.根据实施方案8或9所述的方法，其中所述相转移催化剂选自苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛酰基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、二甲基二苯基碘化鏻、甲基三苯氧基碘化鏻、四丁基溴化鏻、四丁基氯化鏻、十六烷基三丁基溴化鏻和DL-α-生育酚甲氧基聚乙二醇琥珀酸酯。

[0118] 11.根据实施方案8或9所述的方法，其中所述相转移催化剂是甲基三辛基氯化铵。

[0119] 12.根据实施方案8或9所述的方法，其中所述碱是氢氧化钠，并且所述相转移催化剂是甲基三辛基氯化铵。

[0120] 13.根据实施方案1至12中任一项所述的方法，其中所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

[0121] 14.根据实施方案1至13中任一项所述的方法，其中以约95％或更高的产率产生E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0122] 15.根据实施方案1至13中任一项所述的方法，其中以相对于混合物的其他组分为约99mol％或更高的选择性产生E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0123] 16.根据实施方案1至13中任一项所述的方法，其中所述E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从所述混合物中分离。

[0124] 17.根据实施方案1至13中任一项所述的方法，其中根据第二种方法制备$CF_3CH_2CHClCF_3$，所述第二种方法包括在催化剂存在下使$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触，其中第二种方法是液相方法。

[0125] 18.根据实施方案17所述的方法，其中所述催化剂是金属卤化物。

[0126] 19.根据实施方案18所述的方法，其中所述金属卤化物选自：SbF_5、$SbCl_5$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$MoCl_6$、WCl_6、氯氟化锑(V)、以及它们的组合。

[0127] 20.根据实施方案18所述的方法，其中所述金属卤化物是SbF_5。

[0128] 21.根据实施方案18所述的方法，其中所述金属卤化物是$TaCl_5$。

[0129] 22.根据实施方案18所述的方法，其中所述金属卤化物是氯氟化锑(V)。

[0130] 23.根据实施方案17至22中任一项所述的方法，其中所述第二种方法在约50℃至约100℃的温度下进行。

[0131] 24.根据实施方案17至23中任一项所述的方法，其中以约93％或更高的产率产生所述$CF_3CH_2CHClCF_3$。

[0132] 25.根据实施方案17至24中任一项所述的方法，其中以约95％或更高的产率产生所述$CF_3CH_2CHClCF_3$。

[0133] 26.根据实施方案17至25中任一项所述的方法，其中通过第三种方法制备$CF_3CHClCH_2CCl_3$，所述第三种方法包括在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触，其中所述第三种方法是液相方法。

[0134] 27.根据实施方案26所述的方法，其中所述有机磷化合物选自磷酸酯、磷酸酰胺、膦酸、膦酸酯、次膦酸、次膦酸酯、氧化膦、膦酰亚胺、鏻盐、磷烯、亚磷酸酯/盐、膦酸盐、次膦酸盐和膦。

[0135] 28.根据实施方案26或27所述的方法，其中所述有机磷化合物选自磷酸盐、二磷酸盐、三磷酸盐和三烷基磷酸盐。

[0136] 29.根据实施方案26至28中任一项所述的方法，其中所述有机磷化合物是磷酸三丁酯。

[0137] 30.根据实施方案26至29中任一项所述的方法，其中所述第三种方法的催化剂的金属选自Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr和Mn。

[0138] 31.根据实施方案26至29中任一项所述的方法，其中所述第三种方法的催化剂的金属是Fe。

[0139] 32.根据实施方案26至29中任一项所述的方法，其中所述第三种方法在约100℃至约120℃的温度下进行。

[0140] 33.在一些实施方案中，本申请还提供一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法，包括：

[0141] (a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$；

[0142] (b)在催化剂的存在下使所述$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$；以及

[0143] (c)用有效量的碱处理$CF_3CH_2CHClCF_3$，以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物，

[0144] 其中所述方法是液相方法。

[0145] 34.根据实施方案33所述的方法，其中步骤(c)在相转移催化剂的存在下进行。

[0146] 35.根据实施方案33所述的方法，其中步骤(c)的所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

[0147] 36.在一些实施方案中，本申请还提供一种用于制备E-$CF_3CH=CHCF_3$的方法，包括：

[0148] (a)在有机磷化合物和包含金属的催化剂的存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触以产生$CF_3CHClCH_2CCl_3$；

[0149] (b)在催化剂的存在下使所述$CF_3CHClCH_2CCl_3$与HF接触以产生$CF_3CH_2CHClCF_3$；以及

[0150] (c)在相转移催化剂的存在下用有效量的碱处理所述$CF_3CH_2CHClCF_3$，以形成包含所述E-$CF_3CH=CHCF_3$的混合物，

[0151] 其中所述方法是液相方法。

[0152] 37.根据实施方案36所述的方法，其中步骤(c)的所述碱为氢氧化钠。

[0153] 38.根据实施方案36或37所述的方法，其中步骤(c)的所述混合物还包含六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种。

[0154] 39.根据实施方案36至38中任一项所述的方法，其中所述E-$CF_3CH=CHCF_3$基本上从所述混合物中分离。

[0155] 40.在一些实施方案中，本申请还提供了一种组合物，所述组合物包含：

[0156] E-$CF_3CH=CHCF_3$；以及

[0157] 选自六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,

4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种附加化合物，

[0158] 其中所述组合物包含大于约99mol％的E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0159] 41.在一些实施方案中，本申请还提供了一种根据本文提供的任何方法制备的组合物，所述组合物包含：

[0160] E-$CF_3CH=CHCF_3$；以及

[0161] 选自六氟异丁烯(1336mt)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(356mff)、(E)-1-氯-1,1,4,4,4-五氟丁-2-烯(1335lzz)和Z-$CF_3CH=CHCF_3$中的一种或多种附加化合物，

[0162] 其中所述组合物包含大于约99mol％的E-$CF_3CH=CHCF_3$。

[0163] 应该理解，虽然已经结合本发明的详细描述描述了本发明，但是前面的描述旨在说明而不是限制本发明的范围，本发明的范围由所附权利要求的范围限定。其它方面、优点和修改形式在以下权利要求书的范围内。本发明所涉及领域中的普通技术人员应该理解，本文描述的关于本发明的任何特定方面和/或实施方案的任何特征可以与本文描述的本发明的任何其它方面和/或实施方案的任何其它特征的一个或多个组合，在适当的情况下进行修改以确保组合的相容性。此类组合被认为是本公开所设想的本发明的一部分。