

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07B 39/00
C07C 67/307
C07C 69/63
C01B 17/45



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02804448.7

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1230403C

[22] 申请日 2002.1.26 [21] 申请号 02804448.7 [30] 优先权 [32] 2001. 2. 2 [33] DE [31] 10104663.4 [86] 国际申请 PCT/DE2002/000276 2002.1.26 [87] 国际公布 WO2002/060838 德 2002.8.8 [85] 进入国家阶段日期 2003.8.1 [71] 专利权人 索尔微氟及衍生物有限公司 地址 德国汉诺威 [72] 发明人 M·布劳恩 C·布罗施 审查员 沈 琦	[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 代理人 吴亦华
	权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 氟化合物的制备
[57] 摘要

含氟的无机和有机化合物例如可以由相应的含氯化合物在使用氟化剂下通过氯 - 氟置换来制备。已经发现, 具有至少二个氮原子(其中至少一个氮原子插入环中) 的单环或双环化合物可以作为氯 - 氟置换反应的催化剂或氟化剂使用。 所以可以制备硫酰氯氟、硫酰氟或羧酰氟。 HF 在 C - C - 不饱和键上的加成和在碳原子上的氯 - 氟置换反应同样也是成功的。 例如单或二氯丙二酸酯可以被转化为单或二氟丙二酸酯。 通过适合的溶剂可致使该反应混合物分成二相, 以便利于后处理。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、由含卤化合物在卤-氟置换下或通过 HF 在 C-C 不饱和键上的加成反应制备含氟化合物的方法，该方法在作为催化剂或氟化剂的具有至少二个氮原子的单或双环胺的 HF-加合物的存在下进行，其中至少一个氮原子插入环体系中。

2、根据权利要求 1 的方法，其中所述含卤化合物为含氟化合物。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中使用具有 2 个氮原子的单-或双环化合物的 HF-加合物，其中一个或这二个氮原子插入环体系中。

4、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，使用选自经氨基取代的吡啶和双环胺的化合物作为该单-或双环化合物。

5、根据权利要求 4 的方法，其特征在于，所述的单-或双环化合物选自二氮杂双环壬烷、二氮杂双环十一烷和二烷基氨基吡啶。

6、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，无机或有机酰基氟由相应的酰基氟制备。

7、根据权利要求 6 的方法，其特征在于，制备硫酰氟或硫酰氟。

8、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，具有 C-F 键的含氟化合物由具有 C-Cl 键的含氟化合物制备。

9、根据权利要求 8 的方法，其特征在于，制备含氟的碳化物或烃化合物。

10、根据权利要求 8 的方法，其特征在于，制备含氟的羧酸衍生物或羧酰氟。

11、根据权利要求 10 的方法，其特征在于，制备其中在亚烷基桥上被至少一个氟原子取代的经亚烷基桥接的二羧酸衍生物。

12、根据权利要求 11 的方法，其特征在于，制备一氟丙二酸酯或二氟丙二酸酯。

13、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，使用单或双环化合物的 HF 加合物作为催化剂和使用氟化氢作为氟化剂。

14、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，使用氟化氢再处理用

过的单或双环化合物的 HF 加合物。

15、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，制备被至少一个氟原子取代的有机化合物，其中获得胺-HF 加合物和被至少一个氟原子取代的化合物的混合物，加入产生二个液相的溶剂，其中一相中包含该溶剂和有机化合物，另一相中包含胺-HF 加合物。

16、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯的 HF 加合物，其中烷基为 C₁-C₄ 烷基且其中 HF: 胺的摩尔比等于或大于 1:1。

17、根据权利要求 16 的 HF-加合物，其中 HF: 胺的摩尔比等于或小于 9。

18、根据权利要求 16 的 HF-加合物，其中烷基是甲基。

19、N,N-二烷基氨基吡啶的 HF 加合物，其中烷基为 C₁-C₄ 烷基且其中 HF: 胺的摩尔比等于或大于 1: 1。

20、根据权利要求 19 的 HF-加合物，其中 HF: 胺的摩尔比等于或小于 9。

21、根据权利要求 19 的 HF-加合物，其中烷基是甲基。

22、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯的 HF 加合物，其中 HF: 胺的摩尔比大于 1:1。

23、根据权利要求 21 的 HF-加合物，其中 HF: 胺的摩尔比等于或小于 9。

24、根据权利要求 21 的 HF-加合物，其中烷基是甲基。

氟化合物的制备

本发明涉及由经氟取代的化合物在氟-氟-置换反应下或者通过 HF 在 C-C 不饱和键上的加成反应来制备经氟取代的化合物的方法。

无机和有机氟化合物在化学和工业上具有重要的地位。无机酰基氟例如硫酰氟或硫酰氟氟本身是可使用的产品，也可以是中间产物。硫酰氟例如作为制备氟烃化合物的催化剂。硫酰氟是制备硫酰氟的中间产物。硫酰氟可以加成在不饱和烃上；所形成的磺酰氟可以作为催化剂使用。含氟碳化物和烃化合物可具有多种多样的用途，例如作为制备塑料的膨胀剂，作为冷却剂或者作为溶剂。具有碳-氟键的羧酸和羧酸衍生物（例如羧酸酯或二羧酸酯）也可以以其本身使用或者是化学合成中的中间产物。三氟乙酸酯例如在制备三氟乙醇时作为溶剂和作为中间产物使用。 α -氟- β -二羰基化合物是重要的中间产物，例如在制备 α -氟丙烯酸酯时，参见 EP-A-0 597 329。由 EP-A-0 597 329 和 DE-OS 199 42 374 已知，胺的 HF 加成产物在氟化反应时作为催化剂使用，并且也可以作为氟化剂使用。EP-A 1 072 576 公开了视需要环状的 HF-加合物，尿素和磷酸酰胺作为氟化剂。JP-A-63/128 086 公开了 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯作为墨汁的组分。

本发明的任务是提供一种性能改善的新的氟化合物的 HF-加成物，以及其在氟化时的应用。本发明的任务是通过新的 HF-加成物和本发明的应用方法解决的。

本发明由含卤、优选含氟化合物根据卤-氟置换或通过 HF 在 C-C 不饱和键上的加成反应制备含氟化合物的方法，在作为催化剂或氟化剂的具有至少二个氮原子的单或双环胺的 HF-加成物的存在下进行的，其中至少一个氮原子插入环体系中。优选在常规条件下制备气态或液态化合物。

根据本发明的实施方案，使用单环化合物。其涉及饱和或不饱和

5-环、6-环或 7-环化合物。至少一个氮原子插入环中。也可以有另一个氮原子插入环体系中。可替换地或者附加地，该环可以被一个或多个氨基取代。优选是二烷基氨基，其中烷基可以是相同或不同的，并且包括 1 至 4 个碳原子。氨基也可以是饱和的环体系，例如哌啶基。良好的可使用的单环体系的代表是二烷基氨基吡啶、二烷基氨基哌啶和二烷基氨基哌嗪。

根据本发明的另一实施方案，所述化合物也可以是双环化合物。这里也可以有 1、2 或多个氮原子整合于环体系中。该化合物可以通过一个或多个氨基取代。再次优选二烷基氨基，其中烷基是相同或不同的，并且包含 1 至 4 个碳原子，或者与氮原子一起构成饱和环体系，例如哌啶基。

尤其特别优选的是双环胺，特别是 1,5-二氮杂-双环[4.3.0]壬-5-烯（DBN）和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯（DBU）。

根据上面的描述，显然在可使用化合物中至少 2 个氮原子必须具有碱性性能，并且根据结合键的种类与 2 或 3 个碳原子键合。

上述具有至少 2 个氮原子的化合物以 HF-加成物的形式使用。在此可以事先或者通过胺与氟化氢反应来制备该化合物，或者也可以在反应混合物中加入氟化氢就地制备。

根据实施方案，无机或有机酰基氟由相应的酰基氯制备。优选的酰基氯是硫酰氯和硫酸氯。二者均可以由硫酰氯或由氯和二氧化硫的混合物制备。氯磺酸烷基酯和氯磺酸芳基酯也可以由相应的氯磺酸酯来制备。氯光气可以被氟化为氟光气。

羧酰氯也可以由羧酰氯来制备。优选羧酰氯或二羧酰氯由相应的链长总计最高达 12 个碳原子的羧酰氯或二羧酰氯制备。由此脂族和芳族羧酰氯是可制备的。其同样可以被卤原子例如氟原子和/或氯原子取代。优选制备总计具有 2 至 7 个，特别是 2 至 4 个碳原子的脂族酰基氯。优选制备乙酰氯、二氟化乙酰氯、氯二氟化乙酰氯或三氟化乙酰氯。此外，也非常适合于制备丙酰氯以及用 1 至 5 个氟原子取代的丙酰氯。

本发明的方法也可以用于由具有 C-Cl 键的含氯化合物制备具有 CF-键的含氟化合物。上文已经描述了 C(O)Cl-基团与 C(O)F-基团的

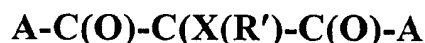
转化。例如具有 1 至 5 个碳原子的氯烷可以转化为被氟和如果需要氟取代的链烷。

本方法对于在经活化的碳原子上的氯-氟-置换同样是非常适合的，例如在与 C(O)-基团呈 α -固定的碳原子上。例如可以通过经氟取代的酮或二酮、经氟取代的脂族羧酸化合物或者在碳桥键上通过经氟取代的二羧酸化合物的氟化。优选制备含氟的羧酸衍生物例如经氟化的羧酰氟、羧酸酯或羧酰胺。同样优选制备经亚烷基桥接的二羧酸衍生物或者二酮，其在长度优选是 1 至 2 个碳原子的亚烷基桥键上被至少一个氟原子取代。因此可以以氯化化合物或者也可以以溴化合物为出发点。该方法非常适合于制备在 EP-A 597 329 中描述的化合物。其是式 (I) 的化合物



其中二个基团 A 可以是相同或不同的，并且分别表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或氨基，以及 R 表示氢、氟、烷基或芳基。

原材料是式 (II) 的化合物



其中

X 表示氯、溴或碘，

A 具有式 (I) 中的含义，和

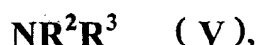
R' 具有式 (I) R 的含义，并且还可以表示氯、溴或碘。

该反应有利地在 20 至 100℃ 下进行。如果在式 (II) 的使用产物中，R' 表示氯、溴或碘，那么获得 α, α -二氟- β -二羰基化合物，即其中 R 表示氟的式 (I) 化合物。

在式 (I) 和式 (II) 中，A 例如可以表示直链或支链的、未经取代或经取代的烷基；未经取代或经取代的芳基；直链或支链的、未经取代或经取代的烷氧基；未经取代或经取代的芳氧基；或式 (III) 至 (V) 未经取代或经取代的氨基：



和



其中

R^1 、 R^2 和 R^3 表示烷基，优选 C_2 - C_6 -烷基；或者芳基，优选苯基。 R^2 和 R^3 可以在此相同或不同。

如果需要在烷基和烷氧基中存在的取代基可以是例如卤原子，优选氟、氯和/或溴；或者硝基。

如果需要在芳基和芳氧基上存在的取代基可以是例如 C_1 - C_6 -烷基，优选甲基或乙基；卤原子，优选氟、氯和/或溴；或者硝基。

在烷基和烷氧基的意义下，A 优选包括 1 至 6 个碳原子，特别是 1 至 2 个碳原子，在芳基和芳氧基的意义下，A 优选表示苯基。

在式 (I) 和式 (II) 中，R 和 R' 例如表示氢；直链或支链的、未经取代或经取代的 C_1 - C_{12} -烷基；或者未经取代或经取代的苯基。烷基的取代基例如是卤原子或者硝基，芳基的取代基例如是 C_1 - C_6 -烷基、卤原子或硝基。在式 (II) 中，R' 还可以表示氯、溴或碘，特别是氯或溴。

R 和 R' 优选表示氢，或者 R' 表示氯和 R 表示氟。

在式 (II) 中，X 优选表示氯或溴。优选制备氟丙二酸二烷酯和二氟丙二酸二烷酯。烷基在此意味着 C_1 - C_4 -烷基。同样例如 2,2-二氟丙酸和其衍生物例如酯如 C_1 - C_4 -烷酯或芳族酯可以由相应的 2,2-二氟丙酸化合物来制备。

如已经在德国公开申请 199 42 374 中所描述的，使用氢氟化物的加合物作为氟化剂。然而应当以这样的量使用，或者只要反应进行，氢氟化物加合物不再脱氟化氢，其形成 HCl-加合物。否则建议用氟化氢再生。如 DE-OS 199 42 374 中已经描述的，也可以使用氢氟化物加合物作为催化剂使用。HF 是作为氟化剂加入反应中的。HF 的加入量优选至少是 1 摩尔 HF/克原子待使用的氯。经使用的 HF 加合物可以借助于 HF 再生。

因为这里氢氟化物加合物起催化剂的作用，所以连续的工艺是可

能的。

本发明的另一实施方案涉及 HF 在亲核或亲电子的 C-C-双键或三键上的加成反应。优选原料是不饱和的脂族烃，其可以被 1 或多个卤原子取代。优选的化合物是具有 C₂-C₄-链的那些。特别优选的是被甚至 1 个氯或氟原子取代的。例如 HF 可以加成在六氟丙烯上来制备 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷，或者加成在四氟乙烯上来制备五氟乙烷。

本发明的方法可以优选在无溶剂下进行。其优点是后加工简单，并且不用担心与溶剂的相互作用例如副反应。

可选择地该方法也可以这样进行，即在反应期间或者优选在反应之后加入溶剂，该溶剂导致第二液相的形成，其中一个相中包含溶剂和有机化合物，而另一相中包含胺-HF 加合物，以致可以简单的方式将有机化合物从其与胺-HF-加合物的混合物中分离。当然该方法也可用于分离包含二种或多种有机化合物的混合物。现在进一步描述在相形成时的实施方案。

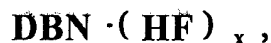
例如在氟化反应期间输入氟化氢和/或不使用胺-HF-加合物（其在反应后不再存在）作为氟化剂，而是在氯-氟-置换反应中使用胺-HCl-加合物，在氟化反应中产生胺-HF-加合物和有机化合物的混合物。相应的方式例如描述在德国公开申请 199 42 374 以及在还未公开的德国申请…（101 04 663.4）中。

优选使用形成 2 相的方法来分离被至少一个氟原子取代的有机化合物。例如可以分离被至少一个氟原子取代的烃、环脂族烃、芳族烃、酯、硫代酯或酮。

特别有利地，该方法当然可以用于不能或难以用常规方法例如蒸馏直接从与胺-HF-加合物的混合物中分离或者通过用水的再处理来分离的有机化合物。这例如是沸点高于 50℃ 的化合物或者不会不分解而经受例如高于 50℃ 的温度的不耐热化合物。但是本发明的方法在各种情况下都是有利的，因为根据本发明在加工时胺-HF-加合物不会水解。

本发明的另一目的是新的 1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-壬-5-烯（DBN）和 1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-十一-7-烯（DBU）的氢氟化合物加合物。在 DBU 的情况下的比例，HF: 胺的摩尔比大于 1:10。它

们优选具有下列结构式：



其中 x 等于 1 或者表示 $1 < x \leq 9$ ，以及



其中 y 等于 1 或者表示 $1 < y \leq 9$ 。

本发明的目的还有 N-二烷基氨基吡啶的 HF-加合物，其中烷基是 C_1 - C_4 -烷基，特别是其中 HF：胺的摩尔比大于 1:1，优选等于或小于 9 的加合物；特别优选是其中烷基是甲基的 HF-加合物。

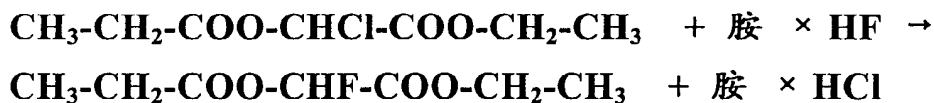
本发明的方法可以使氯-氟置换反应以高产率进行，特别是在二酮和二酯的情况下。

下面的实施例进一步详细描述本发明，但不是对本发明的限制。

实施例 1 至 6：

在二酯上的氯-氟置换反应

总的反应公式：



在无溶剂下采用 DBU 和 DBN-HF/胺配合物的氟化试验：

实施例 1：

配比：

0.15 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 29.3 克

0.3 摩尔 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯 $\times 1.73\text{HF}$ 54.4 克

构建和实施

在装有回流冷凝器（水冷却）的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物，然后加入氯丙二酸二乙酯，并将该混合物在搅拌下油浴中 80°C 下恒温处理。在 1、3、6 和 12 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥，进行 GC 分析。在 12 小时之后，91.23% 的原料转化为氯丙二酸二乙酯。选择性是定量的。

实施例 2：

配比：

0.15 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 29.3 克

0.3 摩尔 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯 $\times 1.37\text{HF}$ 56.5 克

构建和实施

在配有回流冷凝器（水冷却）的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物，然后加入氯丙二酸二乙酯，并将该混合物在搅拌下油浴中 80℃ 下恒温处理。在 1、3、6、12、18 和 24 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥，进行 GC 分析。在 24 小时之后，72.5% 的原料转化为氯丙二酸二乙酯。选择性是定量的。

实施例 3:

配比:

0.10 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 19.5 克

0.05 摩尔 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯 $\times 2.93\text{HF}$ 8.8 克

构建和实施

在配有回流冷凝器（水冷却）的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物，然后加入氯丙二酸二乙酯，并将该混合物在搅拌下油浴中 80℃ 下恒温处理。反应期间，该溶液由橙色向深红色变暗。在 1、3、6、12 和 18 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥，进行 GC 分析。在 18 小时之后，21.8% 的原料在定量的选择性下转化为氯丙二酸二乙酯。

实施例 4:

配比:

0.10 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 19.5 克

0.05 摩尔 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯 $\times 3.09\text{HF}$ 10.7 克

构建和实施

在配有回流冷凝器（水冷却）的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物，然后加入氯丙二酸二乙酯，并将该混合物在搅拌下油浴中 80℃ 下恒温处理。在 1、3 和 6 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥，进行 GC 分析。在 6 小时之后，4.1% 的原料转化为氯丙二酸二乙酯。

实施例 5: (对比实施例) 无溶剂

配比:

0.23 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 53.1 克
0.16 摩尔 三乙胺 $\times 2.72\text{HF}$ 24.6 克

构建和实施

在配有回流冷凝器(水冷却)的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物, 然后加入氯丙二酸二乙酯, 然后在搅拌下滴加三乙胺配合物。将该溶液油浴中 100℃ 下恒温。在 3 和 6 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥, 进行 GC 分析。在 6 小时之后, 3.3% 的原料转化为氯丙二酸二乙酯。

实施例 6:

在溶剂和三乙胺 $\times \text{HF}$ 配合物存在下的对比试验

配比:

0.375 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯 73.125 克
0.5 摩尔 三乙胺 $\times 2.72 \text{HF}$
0.25 摩尔 三乙胺
125 毫升 乙腈

构建和实施

在配有回流冷凝器(水冷却)的 100 毫升 PFA 烧瓶中加入胺配合物, 并加入乙腈, 然后加入氯丙二酸二乙酯, 并将该混合物在搅拌下油浴中 80℃ 下进行恒温处理。在 1、3、6、12、18 和 24 小时之后将试样从该溶液中取出。将其水解并用硫酸钠干燥, 进行 GC 分析。在 24 小时之后, 66.02% 的原料转化为氯丙二酸二乙酯。

实施例 7 至 11:

酰基氟的制备:



构建和实施: (适用于所有制备酰基氟的实施例)

在带回流冷凝器和滴液漏斗的 100 毫升 PFA-烧瓶中加入胺配合物。经低温机(Kryomaten)给该回流冷凝器加入-30℃冷盐水。为了

截获反应产物，在冷却器之后安装具有潜管和气体出口的钢质圆柱体（容积约 300 毫升），其在具有 CO/甲醇的真空瓶中被恒温至 -78°C 。在室温下，在强烈搅拌下缓慢地在该油状的浅黄色溶液中加入 SO_2Cl_2 。在该加料开始之后很快观察到气体产生。在滴加结束之后，将 100°C 的油浴放置在烧瓶的下面，并且在冷却下恒温 1 小时和在无冷却下恒温 1 小时，以便使产生的 SO_2F_2 完全排出。

实施例 7:

配比:

0.20 摩尔 硫酰氯 SO_2Cl_2 26.99 克

0.24 摩尔 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯 $\times 2.67 \text{ HF}$ 42.50 克

提取:

在进行上述常规试验步骤之后，可由此分离出 57.70% SO_2F_2 和 35.27% SO_2FCl ，基于所使用的原料量计。

实施例 8:

配比:

0.20 摩尔 硫酰氯 SO_2Cl_2 26.99 克

0.127 摩尔 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯 $\times 7.19 \text{ HF}$ 42.50 克

提取:

在进行上述常规试验步骤之后，可以由此分离出 90.65% SO_2F_2 和 0.34% SO_2FCl ，基于所使用的原料量计。

实施例 9:

配比:

0.20 摩尔 硫酰氯 SO_2Cl_2 26.99 克

0.253 摩尔 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯 $\times 5.58 \text{ HF}$ 40.90 克

提取:

在进行上述常规试验步骤之后，可以由此分离出 0.04% SO_2F_2 和 69.87% SO_2FCl ，基于所使用的原料量计。

实施例 10: (对比实施例)

配比:

0.20 摩尔 硫酰氯 SO_2Cl_2 26.99 克

0.21 摩尔 吡啶 $\times 2.93 \text{ HF}$ 28.50 克

提取:

在进行上述常规试验步骤之后, 可以由此分离出 5.03 % SO_2F_2 和 28.12 % SO_2FCl , 基于所使用的原料量计。

实施例 11:

配比:

0.15 摩尔 硫酰氯 SO_2Cl_2 20.25 克

0.16 摩尔 4-二甲基氨基吡啶 $\times 2.93 \text{ HF}$ 28.90 克

提取:

在进行上述常规试验步骤之后, 可以由此分离出 16.40 % SO_2F_2 和 21.76 % SO_2FCl , 基于所使用的原料量计。

实施例 12: 在使用三氟乙酸乙酯萃取下制备一氟丙二酸二乙酯

$(\text{EtO})\text{C}(\text{O})\text{-CHCl-C}(\text{O})(\text{OEt}) \cdot (\text{EtO})\text{C}(\text{O})\text{-CHF-C}(\text{O})(\text{OEt})$

在 80℃ 下, 使 0.1 摩尔 2-氯丙二酸二乙酯与 0.2 摩尔 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯 $\cdot 1.4\text{HF}$ 反应 6 小时。冷却之后, 在该反应混合物中加入三氟乙酸乙酯。形成二相。分离出含产物和溶剂的相, 并馏去三氟乙酸乙酯以分离产物。在 25 至 70 摩尔 % 的范围中观察相分离。

实施例 13:

在使用三氟乙酸乙酯萃取下制备二氟丙二酸二乙酯

$(\text{EtO})\text{C}(\text{O})\text{-CCl}_2\text{-C}(\text{O})(\text{OEt}) \cdot (\text{EtO})\text{C}(\text{O})\text{-CF}_2\text{-C}(\text{O})(\text{OEt})$

同实施例 1, 使 0.6 摩尔 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯 $\cdot 1.9 \text{ HF}$ 与 0.15 摩尔二氯丙二酸酯反应。在加入三氟乙酸乙酯之后分离形成的相, 并分离出产物。

试验其它的萃取剂:

采用三氟乙酸异丙酯、三氟三氯乙烷、己烷和环己烷同样可以实现相分离。

该萃取剂可以通过闪蒸来分离, 并且对产物可以精馏。