(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103626627 B
(45)授权公告日 2016.04.06

(21)申请号 201310486564.6
(22)申请日 2009.03.18
(30)优先权数据
61/037847 2008.03.19 US
(62)分案原申请数据
200980114145.1 2009.03.18
(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
(72)发明人 X. 孙 M.J. 纳帕 W. 李
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 杨思捷
(51)Int.Cl.
C07C 21/18(2006.01)
C07C 17/269(2006.01)
(56)对比文件
US 5516951 A,1996.05.14,
CN 101346450 A,2009.01.14,
ADAMS D J等.Towards the synthesis of perfluoroalkylated derivatives of Xantphos.《TETRAHEDRON》.2004,第60卷(第18期),第4079-4085页.
审查员 陈东旭

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法

(57)摘要

本发明公开了制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。所述方法涉及将2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷与铜在酰胺溶剂和2,2'-联吡啶的存在下反应。还公开了制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。所述方法涉及将2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷与铜在酰胺溶剂和Cu(I)盐的存在下反应。进一步公开了制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。所述方法涉及将2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷与铜在酰胺溶剂、2,2'-联吡啶和Cu(I)盐的存在下反应。

CN 103626627 B

1.制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,所述方法包括将2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷与铜在酰胺溶剂和选自CuCl、CuBr、CuI和乙酸铜(I)的Cu(I)盐的存在下反应。

2.权利要求1的方法,其中所述酰胺溶剂选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

3.权利要求2的方法,其中所述酰胺溶剂为二甲基甲酰胺。

4.权利要求1的方法,其中所述Cu(I)盐为CuCl。

5.权利要求1的方法,其中所述方法在胺的存在下进行。

6.权利要求1的方法,其中所述方法在20℃至150℃的温度下进行。

7.权利要求6的方法,其中所述温度为60℃至150℃。

制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法

[0001] 本申请是申请号为200980114145.1母案的分案申请。该母案的申请日为2009年3月18日;发明名称为“制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法”。

技术领域

[0002] 本公开涉及通过使用2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷和铜来生产1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

背景技术

[0003] 由于蒙特利尔议定书规定逐步停止使用损耗臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC),因此在过去几十年来,碳氟化合物产业一直致力于寻找替代冷冻剂和泡沫膨胀剂。许多应用的解决方案是将氢氟烃(HFC)化合物商业化以用作泡沫膨胀剂、制冷剂、溶剂、灭火剂和推进剂。这些新化合物,如HFC-245fa(1,1,1,3,3-五氟丙烷),不具有臭氧损耗潜势并因此不受到目前蒙特利尔议定书规定逐步停止使用的控制。

[0004] HFC对平流层臭氧不具有破坏性,但是由于它们促进“温室效应”而受到关注,即,它们促进全球变暖。由于它们会促进全球变暖,因此HFC已受到详细审查,并且它们的广泛应用将来也会受到限制。因此,需要既满足低臭氧损耗标准又具有低全球变暖潜势的组合物。据信,某些氢氟烯烃,如1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(F11E),满足这两个目标。

[0005] 在美国专利公开5,516,951中,Aoyama公开了通过将2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123)与铜和胺反应以用于制备F11E的方法。然而,收率不高。根据由Xu等人在J.Org.Chem.1997年,62卷,1576-1577页中所报道的结果,此类方法产生CF_3CH_2Cl副产品和其它杂质,所述副产品难于分离。

发明内容

[0006] 已提供了制备F11E的方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂和2,2’-联吡啶的存在下反应。

[0007] 已同样提供了制备F11E的方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂和Cu(I)盐的存在下反应。

[0008] 已进一步提供了制备F11E的方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂、2,2’-联吡啶和Cu(I)盐的存在下反应。

[0009] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的,而不是对于本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。

具体实施方式

[0010] 在提出下述实施方案的具体内容之前,先定义或阐明一些术语。

[0011] F11E可以两种构型异构体E或Z中的一种存在。如本文所用,F11E是指异构体E-F11E或Z-F11E,以及此类异构体的任何组合或混合物。

[0012] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在覆盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的方法、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该方法、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外，除非有相反的明确说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下任何一种情况均满足条件A或B：A是真实的(或存在的)且B是虚假的(或不存在的)，A是虚假的(或不存在的)且B是真实的(或存在的)，以及A和B都是真实的(或存在的)。

[0013] 同样，使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便，并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且该单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

[0014] 除非另行定义，否则本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中，但是下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参 考文献均以全文引用方式并入本文，除非引用具体段落。如发生矛盾，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和实施例仅是例示性的，并不旨在进行限制。

[0015] 认识到对于提供高收率和/或高选择率制备F11E方法的需求，发明人在本文提供了制备F11E的方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂和2,2’-联吡啶的存在下反应。

[0016] HCFC-123可从合并到Delaware的E.I.du Pont de Nemours and Company商购获得。

[0017] 本文所用的铜为具有零价的金属铜。在本发明的一个实施方案中，铜粉被用于所述反应。

[0018] 本文所用的典型的酰胺溶剂包括二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等，在本发明的一个实施方案中，所述酰胺溶剂为DMF。

[0019] 已同样提供了制备F11E的另一种方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂和Cu(I)盐的存在下反应。

[0020] 本文所用的典型的Cu(I)盐包括CuCl、CuBr、CuI、乙酸铜(I)等。在本发明的一个实施方案中，所述Cu(I)盐为CuCl。

[0021] 任选地，胺也可存在于所述反应混合物中。通常此类胺包括仲胺，如二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙基胺、二正丁胺等；叔胺，如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺等；环状的胺，如吗啉、哌嗪、哌啶、吡咯烷等。

[0022] 已进一步提供了制备F11E的方法。所述方法包括将HCFC-123与铜在酰胺溶剂、2,2’-联吡啶和Cu(I)盐的存在下反应。

[0023] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述并且仅是示例性的而非限制性的。在读完本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其他方面和实施方案也是可能的。

[0024] 通过阅读以下的发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。

[0025] 在所述反应过程中所用的温度通常在约20℃至约150℃范围内。在本发明的一个

实施方案中，在所述反应过程中所用的温度在约60℃至约150℃范围内。

[0026] 反应时间不是决定性的，并且通常在约0.5小时至约10小时范围内。

[0027] 在所述反应中所用的压力不是决定性的。通常所述反应在自生的压力下进行。

[0028] 实施例

[0029] 本文所述的概念将在下列实施例中进一步描述，所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 实施例1说明了在2,2'-联吡啶、CuCl和DMF存在下的反应。

[0032] 在室温下，向80mL Fisher Porter管中加入1.85g(0.029mol)的Cu粉、2g(0.013mol)的HCFC-123、0.15g(0.0015mol)的CuCl、0.3g(0.0019mol)的2,2'-联吡啶和10mL的DMF。所述管用N_2吹洗5分钟，然后密封。在80℃下将反应混合物搅拌4小时。管的压力在80℃下增加到10.5磅/平方英寸。在管冷却至室温后，压力下降到4.5磅/平方英寸。在反应的最后，在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表1和表2中的GC面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0033] 表1(蒸汽相)

[0034]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123
82.62	13.93	0.18	3.23

[0035] 表2(液相)

[0036]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123	未知物
46.88	49.71	0.65	2.40	0.33

[0037] 实施例2

[0038] 实施例2说明了在CuCl和DMF存在下的反应。

[0039] 在室温下，向80mL Fisher Porter管中加入4g(0.063mol)Cu粉、2g(0.013mol)的HCFC-123、0.15g(0.0015mol)的CuCl和10mL的DMF。所述管用N_2吹洗5分钟，然后密封。在90℃下将反应混合物搅拌6小时。管的压力在90℃下增加到10磅/平方英寸。在管冷却至室温后，压力下降到4磅/平方英寸。在反应的最后，在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表3和表4中的GC面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0040] 表3(蒸汽相)

[0041]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123
60.84	10.27	0.09	20.80

[0042] 表4(液相)

[0043]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123	未知物
15.31	16.21	0.10	68.19	0.19

[0044] 实施例3

[0045] 实施例3说明了在2,2'-联吡啶和DMF存在下的反应。

[0046] 在室温下,向80mL Fisher Porter管中加入3.9g(0.06mol)的Cu粉、4g(0.026mol)的HCFC-123、0.3g(0.0019mol)的2,2-联吡啶和10mL的DMF。所述管用N_2吹洗5分钟,然后密封。在80℃下将反应混合物搅拌4小时。管的压力在80℃下增加到15.5磅/平方英寸。在管冷却至室温后,压力下降到5.5磅/平方英寸。在反应的最后,在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表5和表6中的GC面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0047] 表5(蒸汽相)

[0048]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH_2CF_3$	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123
81.79	13.67	0.13	0.16	4.21

[0049] 表6(液相)

[0050]

E-F11E	Z-F11E	$CF_3CH_2CF_3$	$CF_3CH=CHCF_2Cl$	HCFC-123	未知物
44.44	45.69	0.15	0.36	8.88	0.46

[0051] 实施例4

[0052] 实施例4说明了在二正丁胺、CuCl和DMF存在下的反应。

[0053] 在室温下,向80mL Fisher Porter管中加入1.85g(0.029mol)的Cu粉、2g(0.013mol)的HCFC-123、0.15g(0.0015mol)的CuCl、3g(0.023mol的二正丁胺和10mL的DMF。所述管用N_2吹洗5分钟,然后密封。在80℃下将反应混合物搅拌6小时。管的压力在80℃下增加到10磅/平方英寸。在管冷却至室温后,压力下降到4磅/平方英寸。在反应的最后,在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表7和表8中的GC面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0054] 表7(蒸汽相)

[0055]

$CF_2=CH_2$	1.77
CF_3CH_3	0.07
$CF_3CH_2CF_3$	0.16
CF_3CH_2Cl	1.01
E-F11E	77.73
Z-F11E	12.77
$CF_3CH=CHCF_2Cl$	0.21
HCFC-123	3.47
未知物	2.68

[0056] 表8(液相)

[0057]

$CF_3CH_2CF_3$	0.21
CF_3CH_2Cl	3.10
E-F11E	34.07

Z-F11E	41.26
$CF_3CH=CHCF_2Cl$	0.51
$CF_3CH=CHCF_2H$	0.47
HCFC-123	13.99
未知物	6.39

[0058] 实施例5(比较)

[0059] 实施例5说明了在二正丁胺和CuCl存在下的反应。

[0060] 在室温下,向80mL Fisher Porter管中加入1.85g(0.029mol)的Cu粉、2g(0.013mol)的HCFC-123、0.2g(0.002mol)的CuCl和10g(0.08mol)的二正丁胺。所述管用N_2吹洗5分钟,然后密封。在40-80℃下将反应混合物搅拌6.5小时。管的压力在80℃下增加到11磅/平方英寸。在管冷却至室温后,压力下降到4磅/平方英寸。反应混合物在冷却时还变成了固体。将10mL的DMF加入到所述固体并且约一半量的固体物质溶解。在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表9和表10中的GC面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0061] 表9(蒸汽相)

[0062]

$CF_2=CH_2$	5.53
CF_3CH_3	0.07
CF_3CH_2Cl	1.29
$C_4H_2F_4$	0.48
$CF_3(CH_3)C=CF_2$	1.05
E-F11E	76.73
Z-F11E	11.82
$CF_3CH=CHCF_2H$	0.49
HCFC-123	0.14
未知物	2.63

[0063] 表10(液相)

[0064]

$CF_3(CH_3)C=CF_2$	0.92
E-F11E	35.71
$C_4H_2F_4$	0.27
Z-F11E	36.15
$CF_3CH=CHCF_2H$	1.77
HCFC-123	2.43
$CF_3CH=NC_4H_9$	14.26
未知物	11.10

[0065] 实施例6(比较)

[0066] 实施例6说明了在二乙胺存在下的反应。

[0067] 在室温下,向80mL Fisher Porter管中加入1.85g(0.029mol)的Cu粉、2g

(0.013mol)的HCFC-123和3g(0.04mol)的二乙胺。所述管用N_2吹洗5分钟，然后密封。在室温下将反应混合物搅拌64小时。管的压力从3磅/平方英寸升至5磅/平方英寸。最后反应混合物变成了固体。将10mL的DMF加入到所述固体并且约一半量的固体物质溶解。在管中的产物混合物的蒸汽相和液相均用GC-MS分析。分析的结果以下文表11和表12中的GC 面积%为单位提供。具有GC面积%小于0.05的少量副产品没有包括在表中。

[0068] 表11(蒸汽相)

[0069]

$CF_2=CH_2$	8.60
CF_3CH_2Cl	0.56
$C_4H_2F_4$	1.74
$CF_3(CH_3)C=CF_2$	5.11
E-F11E	65.26
Z-F11E	10.25
$CF_3CH=CHCF_2H$	1.58
HCFC-123	2.73
$CF_3CH=CHCF_2Cl$	1.58
未知物	3.85

[0070] 表12(液相)

[0071]

$CF_3(CH_3)C=CF_2$	1.92
E-F11E	8.92
CF_3CH_2Cl	0.75
$C_4H_2F_4$	0.19
Z-F11E	26.23
$CF_3CH=CHCF_2H$	4.91
HCFC-123	10.63
未知物	46.46

[0072] 在上述说明书中，已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而，本领域的普通技术人员认识到，在不脱离如所附权利要求中所述的本发明范围的情况下，可进行各种修改和变化。因此，说明书和附图被认为是例证性的而非限制性的，并且所有此类修改均旨在包括于本发明的范畴内。

[0073] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而，有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0074] 应当认识到，为清楚起见，本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之，为简化起见，在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供，或以任何子组合的方式提供。此外，范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。