



(10) 授权公告号 CN 103664525 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201310567402. 5

(22) 申请日 2013. 11. 14

(73) 专利权人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市丈八东路 168 号

(72) 发明人 谷玉杰 吕剑 马辉 万洪

杜咏梅 杨建明 王志轩 亢建平

李娇毅

(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务
所 61216

代理人 史玫

(51) Int. Cl.

C07C 31/34(2006. 01)

C07C 29/128(2006. 01)

(56) 对比文件

Chung, John Y.

L..Trifluoromethyloxirane. 《e-EROS

Encyclopedia of Reagents for Organic

Synthesis》. 2006, 第 1-4 页.

I. L. Knunyants et al.. ADDITION

REACTIONS OF PERFLUOROOLEFINS,

COMMUNICATION 5. CONJUGATED ADDITION OF

HALOGENS. 《Bulletin of the Academy of

Sciences of the USSR, Division of chemical

science》. 1956, 第 5 卷 (第 7 期), 第 863-869

页.

P. Veeraraghavan Ramachandran et

al.. Preparative-scale synthesis of

3, 3, 3-trifluoropropene oxide. 《Journal of

Fluorine Chemistry》. 2007, 第 128 卷第 1255 -

1259 页.

审查员 冯媛

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法。该方法包括 70℃ ~ 110℃ 条件下, 持续向反应体系中通入三氟丙烯, 所述反应体系初始为冰乙酸, 然后分三阶段向反应体系中加入 NBS 和浓硫酸, 第一阶段加入 NBS 总摩尔数 1/4 ~ 3/4 的 NBS 和浓硫酸总质量 1/4 ~ 3/4 的浓硫酸, 待 NBS 溶解后, 第二阶段加入 NBS 总摩尔数 1/5 ~ 1/2 的 NBS 和浓硫酸总质量 1/5 ~ 1/2 的浓硫酸, 待 NBS 溶解后, 最后阶段加入剩余的 NBS 和浓硫酸, 加完原料后保温反应 1 ~ 5h, 之后在 90℃ ~ 130℃ 条件下继续反应 1 ~ 3h, 停止通三氟丙烯; 接着在 20 ~ 40℃ 条件下, 加入醇回流反应 6h ~ 15h 制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇。本发明以三氟丙烯为原料一锅法制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇, 减少反应处理过程, 避免产生大量废酸和废水。

1. 一种 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法, 该方法是以冰乙酸、NBS、三氟丙烯、浓硫酸和醇为原料制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇, 其特征在于, 方法包括:

(1) 70℃ ~ 110℃ 条件下, 持续向反应体系中通入三氟丙烯, 所述反应体系初始为冰乙酸, 然后分三阶段向反应体系中加入 NBS 和浓硫酸, 第一阶段加入 NBS 总摩尔数 1/4 ~ 3/4 的 NBS 和浓硫酸总质量 1/4 ~ 3/4 的浓硫酸, 待 NBS 溶解后, 第二阶段加入 NBS 总摩尔数 1/5 ~ 1/2 的 NBS 和浓硫酸总质量 1/5 ~ 1/2 的浓硫酸, 待 NBS 溶解后, 最后阶段加入剩余的 NBS 和浓硫酸, 加完原料后保温反应 1 ~ 5h, 之后在 90℃ ~ 130℃ 条件下继续反应 1 ~ 3h, 停止通三氟丙烯;

(2) 在 20 ~ 40℃ 条件下, 醇与步骤(1)所得反应物回流反应 6h ~ 15h 制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇;

所述醇为甲醇、乙醇或丙醇。

2. 如权利要求 1 所述的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法, 其特征在于, 步骤(2) 的反应物经常压蒸出醇和乙酸酯, 再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇。

3. 如权利要求 1 所述的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法, 其特征在于, 所述醇与 NBS 摩尔比为 (3 ~ 10) : 1。

4. 如权利要求 1 所述的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法, 其特征在于, 所述三氟丙烯 : NBS : 冰乙酸的摩尔比为 (1.0 ~ 3.0) : 1.0 : (1.5 ~ 5.0); 浓硫酸用量为 NBS 质量的 3% ~ 10%。

5. 如权利要求 1 所述的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法, 其特征在于, 所述三氟丙烯 : NBS : 冰乙酸的摩尔比为 (1.0 ~ 1.5) : 1.0 : (2.0 ~ 4.0); 浓硫酸用量为 NBS 质量的 3% ~ 5%, 醇与 NBS 摩尔比为 (4 ~ 8) : 1。

一种 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法。

背景技术

[0002] 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的结构式为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{OH}$, 可广泛用作含氟原料和中间体。

[0003] 以 3, 3, 3- 三氟丙烯为原料制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇, 一般先将 3, 3, 3- 三氟丙烯制成 1, 1, 1- 三氟 -2- 溴丙基乙酸酯, 再通过酸性水溶液中水解, 经萃取、中和、蒸馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇。

[0004] 如 US20070282137 所公开的方法: 三氟丙烯在 20% 的发烟硫酸、溴作用下溴化磺化后, 在与冰乙酸进行酯化, 经水洗萃取等操作, 得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙基乙酸酯; 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙基乙酸酯再于 90°C , 15% 的硫酸水溶液中水解, 反应 3h, 再用乙醚萃取, 碱洗、水洗、干燥、过滤、蒸馏等步骤, 得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的收率为 89%。该方法存在废酸和废水量大, 操作和处理方法繁琐等问题。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术存在的问题, 本发明的目的在于提供一种操作和处理方法简单, 绿色环保的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法。

[0006] 为此, 本发明提供的 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇的制备方法是以冰乙酸、NBS、三氟丙烯、浓硫酸和醇为原料制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇, 其特征在于, 该方法包括:

[0007] (1) $70^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 条件下, 持续向反应体系中通入三氟丙烯, 所述反应体系初始为冰乙酸, 然后分三阶段向反应体系中加入 NBS 和浓硫酸, 第一阶段加入 NBS 总摩尔数 $1/4 \sim 3/4$ 的 NBS 和浓硫酸总质量 $1/4 \sim 3/4$ 的浓硫酸和三氟丙烯, 待 NBS 溶解后, 第二阶段加入 NBS 总摩尔数 $1/5 \sim 1/2$ 的 NBS 和浓硫酸总质量 $1/5 \sim 1/2$ 的浓硫酸, 待 NBS 溶解后, 最后阶段加入剩余的 NBS 和浓硫酸, 加完原料后保温反应 $1 \sim 5\text{h}$, 之后在 $90^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 条件下继续反应 $1 \sim 3\text{h}$, 停止通三氟丙烯;

[0008] (2) 在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 条件下, 醇与步骤(1) 所得反应物回流反应 $6\text{h} \sim 15\text{h}$ 制备 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇;

[0009] 所述醇为甲醇、乙醇或丙醇。

[0010] 优选的, 步骤(2) 的反应物经常压蒸出醇和乙酸酯, 再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇。

[0011] 优选的, 所述醇与 NBS 摩尔比为 $(3 \sim 10):1$ 。

[0012] 优选的, 所述三氟丙烯:NBS:冰乙酸的摩尔比为 $(1.0 \sim 3.0):1.0:(1.5 \sim 5.0)$; 浓硫酸用量为 NBS 质量的 $3\% \sim 10\%$;

[0013] 优选的, 所述三氟丙烯:NBS:冰乙酸的摩尔比为 $(1.0 \sim 1.5):1.0:(2.0 \sim 4.0)$;

浓硫酸用量为 NBS 质量的 3% ~ 5%，醇与 NBS 摩尔比为 (4 ~ 8) : 1。

[0014] 与现有技术相比，本发明有益效果如下：

[0015] 以三氟丙烯为原料一锅法制备 3, 3, 3-三氟-2-溴丙醇，减少反应处理过程，操作简单，避免产生大量废酸和废水，绿色环保。

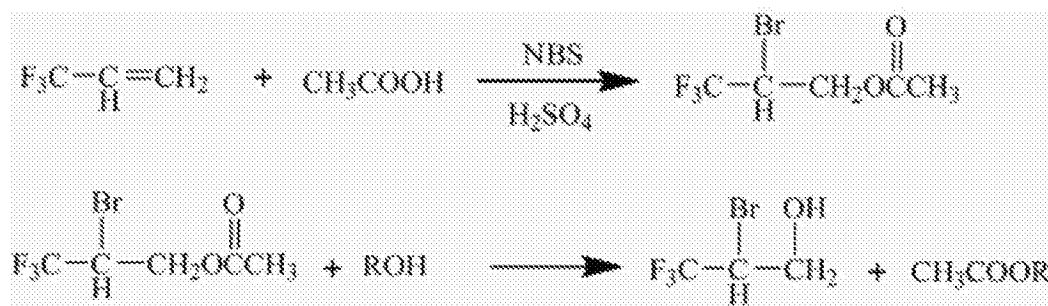
具体实施方式

[0016] 本发明所述的浓硫酸为质量百分比浓度为 98% 的硫酸。

[0017] 本发明所述 NBS 为化合物 N-溴代丁二酰亚胺。

[0018] 本发明制备方法的参考合成路线如下：

[0019]



[0020] R=CH₃、CH₃CH₂或 CH₃CH₂CH₂

[0021] 以下是发明人给出的具体实施例，需要说明的是，本发明不限于这些实施例。

[0022] 实施例 1：

[0023] 将 4mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 90℃，加入 0.4mol NBS 和 2.8g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，NBS 溶解（NBS 溶解表现为反应体系澄清）后，再加入 0.3mol NBS 和 2.2g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.3mol NBS 和 2.2g 浓硫酸，反应体系澄清后，90℃ 反应 5h，升温至 110℃ 继续反应 2h，三氟丙烯共通入 1.5mol。

[0024] 降温至 40℃，加入 6mol 甲醇搅拌下回流，反应 13h。常压蒸出过量甲醇和乙酸甲酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3-三氟-2-溴丙醇，收率 89.6%，含量 98.4%。

[0025] 实施例 2：

[0026] 将 5mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 70℃，加入 0.5mol NBS 和 8.9g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.25mol NBS 和 4.5g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.25mol NBS 和 4.4g 浓硫酸，反应体系澄清后，70℃ 反应 2h，升温至 90℃ 继续反应 3h，三氟丙烯共通入 2.5mol。降温至 40℃，加入 8mol 甲醇搅拌下回流，反应 6h。常压蒸出醇和乙酸甲酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3-三氟-2-溴丙醇，收率 70.3%，含量 98.2%。

[0027] 实施例 3：

[0028] 将 3.0mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 110℃，加入 0.6mol NBS 和 3.2g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.4mol NBS 和 2.2g 浓硫酸，反应体系澄清后，110℃ 反应 2h，升温至 130℃ 继续反应 1h，三氟丙烯共通入 1.0mol。降温至 40℃，加入 3mol 乙醇搅拌下回流，反应 15h。常压蒸出乙醇和乙酸乙酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3-三氟-2-溴丙醇，收率 65.9%，含量 97.6%。

[0029] 实施例 4：

[0030] 将 3mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 80℃，加入 0.75mol NBS 和 8.0g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.25mol NBS 和 2.7g 浓硫酸，反应体系澄清后，80℃反应 2h，升温至 100℃继续反应 3h，三氟丙烯共通入 2.0mol。降温至 40℃，加入 9mol 丙醇搅拌下回流，反应 12h。常压蒸出丙醇和乙酸丙酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇，收率 40.9%，含量 96.2%。

[0031] 实施例 5：

[0032] 将 2mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 90℃，加入 0.30mol NBS 和 2.6g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.50mol NBS 和 4.5g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.20mol NBS 和 1.8g 浓硫酸，反应体系澄清后，90℃反应 2h，升温至 110℃继续反应 2h，三氟丙烯共通入 3.0mol。降温至 40℃，加入 10mol 乙醇搅拌下回流，反应 10h。常压蒸出乙醇和乙酸乙酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇，收率 81.9%，含量 98.0%。

[0033] 实施例 6：

[0034] 将 1.5mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 100℃，加入 0.50mol NBS 和 7.1g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.25mol NBS 和 3.5g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.25mol NBS 和 3.6g 浓硫酸，反应体系澄清后，100℃反应 2h，升温至 120℃继续反应 2h，三氟丙烯共通入 1.5mol。降温至 40℃，加入 4mol 甲醇搅拌下回流，反应 8h。常压蒸出甲醇和乙酸甲酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇，收率 78.6%，含量 98.3%。

[0035] 实施例 7：

[0036] 将 3.5mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 80℃，加入 0.20mol NBS 和 1.4g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.30mol NBS 和 2.2g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.50mol NBS 和 3.5g 浓硫酸，反应体系澄清后，80℃反应 2h，升温至 100℃继续反应 4h，三氟丙烯共通入 2.0mol。降温至 40℃，加入 5mol 甲醇搅拌下回流，反应 7h。常压蒸出甲醇和乙酸甲酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇，收率 88.9%，含量 98.8%。

[0037] 实施例 8：

[0038] 将 4.0mol 冰乙酸加入反应瓶中，搅拌下升温至 90℃，加入 0.40mol NBS 和 6.4g 浓硫酸，同时开始通入三氟丙烯，反应体系澄清后，再加入 0.20mol NBS 和 3.2g 浓硫酸，反应体系澄清后，再加入 0.40mol NBS 和 6.4g 浓硫酸，反应体系澄清后，80℃反应 2h，升温至 100℃继续反应 2h，三氟丙烯共通入 1.3mol。降温至 40℃，加入 7mol 甲醇搅拌下回流，反应 9h。常压蒸出甲醇和乙酸甲酯，冷却过滤出固体后，再减压精馏得到 3, 3, 3- 三氟 -2- 溴丙醇，收率 90.2%，含量 99.1%。