[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1021977C

[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 88106784

[51]Int.Cl[5]

C25B 3/04

[45]授权公告日 1993 年 9 月 1 日

[24]颁证日 93.6.27

[21]申请号 88106784.9

[22]申请日 88.9.21

[30]优先权

[32] 87.9.23[33] DE[31]3731914.0

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地 址 联邦德国

[72]发明人 斯蒂芬·达珀海蒂 鲁道夫·赫尤马勒 曼夫雷德·怀尔特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 戴真秀

C07C 57/54

说明书页数: 附图页数:

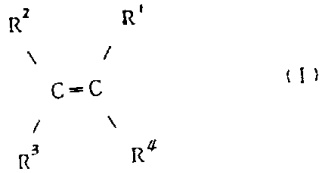
[54]发明名称 氟化丙烯酸及其衍生物的制备方法

[57]摘要

迄今为止已知的卤代丙烯酸和其氟化衍生物的制备方法必须使用一些毒性很大或很昂贵的化学品．然而通过将卤原子进行电化学消除可成功地由卤化氟代丙酸和其衍生物制备氟代烯酸．为此，该酸或其衍生物在-10℃至电解液沸点的温度下于水溶液中进行电解．

权利要求书

1.一种由电解还原制备式Ⅰ化合物的方法，



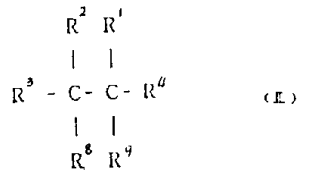
(Ⅰ)

式中 R^1 表示氟原子或甲基、或含氘甲基

R^2 与 R^3 可相同或不同，它们分别表示氟、氯、溴、碘、氢或氘原子，

R^4 是氰基或 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^5$ 基，其中 R^5 表示-OH，-OD，-OMe，Me 是碱金属离子，碱土金属离子或 NH_4^+ 离子，C_{1-12} 烷氧基或 $-NR^6R^7$（其中 R^6 和 R^7 可以相同或不同，它们分别表示 H、D、C_{1-2} 烷基或苯基；

该方法是将式Ⅱ化合物



(Ⅱ)

(其中 R^1、R^2、R^3 和 R^4 的定义同上，R^8 和 R^9 可相同或不同，它们分别表示氯、溴或碘原子）在装有电解液的非隔离槽或隔离槽中进行电解，电解温度为-10℃至电解液沸点，恒电流的电流密度为 1 至 600mA / cm^2，阴极含铅、镉、锌、铜、锡、锆或碳，pH＝0-12，电解液中含有相对于在非隔膜槽中电解液或隔膜槽中阴极电解液总量的下述比例的物质:

(a) 水和 / 或有机溶剂，有机溶剂选自短链脂肪族醇，二醇，醚，腈，酰胺，酮，有机酸，以及其它有机溶剂中的二甲亚砜和环丁砜，和

(b) 10^{-5}—10%重量的氢超电势至少为 0.25V (基于 300mA / cm^2 电流密度）和 / 或具有脱卤性质的金属盐，其中金属为铜、银、金、锌、镉、汞、锡、铅、铊、钛、锆、铋、钒、钼、铬、铈、钴或镍，

金属盐+水+有机溶剂等于 100（重量）.

2.根据权利要求 1 的方法，电解是在非隔膜槽中的电解液或隔膜槽中阴极电解液的 pH 值为 0-11 下进行的.

3.根据权利要求 1 的方法，其中进行电解的物质是 2，3-二溴-2，3，3-三氟丙酸；2，3，3，-三氯-2，3-二氟丙酸，2，3，3，3-四氯-2-氟丙酸；2，3，-二溴-2，3-二氟丙酸或 2，3-二溴-2-氟丙酸.

4.根据权利要求 1 的方法，电解是在 10℃至 90℃下进行的.

5.根据权利要求 1 的方法，电解是在电流密度为 10 至 500mA / cm^2 下进行的.

6.根据权利要求 1 的方法，电解是在隔离槽中进行.

7.根据权利要求 1 的方法，电解时使用碳阴极.

本发明叙述了通过对含卤氟代丙酸及其衍生物进行选择性脱卤制备氟化丙烯酸及其衍生物的电化学方法.

做为有机中间体，丙烯酸和甲基丙烯酸的衍生物的应用范围很广. 由这些衍生物可获得数量众多的有用化合物，尤其是它们可用于制取塑料.

一段时间以来，人们对卤化和氘化丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物有特殊的兴趣. 因为这类物质适于制备具有特殊性能的特种塑料.

例如，在防护技术中 α-卤化丙烯酸酯被用来制备对辐射敏感的保护涂层. 如一些特种 α 一氟代丙烯酸酯适用于制备航天工业用塑料玻璃. 此外，还适于做制备聚合物纤维光学器件的原料，而其氘化衍生物由于具有更好的光学性能，受到人们特殊的重视.

已经有人建议使用含氟的卤化丙烯酸衍生物为原料制备氟化丙烯酸衍生物，特别是制备其相应的氘代化合物（见德国专利公告第 3，704，915 号）.

还了解到卤化含氟丙烯酸衍生物可通过将其相应的卤化氟代丙酸，衍生物脱卤而制得. 最常用的消除卤代丙酸中两个邻近卤原子而形成双键的方法是采用金属为脱卤剂，其中最重要的是锌，它可以不同形式和不同活性来使用. 然而，使用锌的反应通常进行缓慢，以至于该反应必须在高沸点熔剂如二甲基甲酰胺中或在二苯醚中（在硫脲的存在下）

进行．另外，特别对工业化生产不利的，一个缺点是金属盐的生产涉及到做为脱卤剂使用的金属．

在二甲基甲酰胺中用硫化钠进行二溴丙酸脱卤也一定要生成盐．

在脱卤过程中避免金属盐生成的一种方法是通过电化学脱卤．然而迄今用电化学方法从卤化丙酸中同时消除两个邻近卤原子做的工作主要用于分析，例如借助于极谱或循环伏安法在汞电极或玻璃——碳电极[J.Am.Chem.Soc.（美国化学会会志），80，5402（1959）；J. Chem.Research.（化学研究杂志）（m）1983，2401]上来实现．这里，仅仅从曲线的形状或从电荷的消耗得到制备出不饱和产物的结论，或者说低分子量聚合产物的明显形成被认为是生成了不饱和化合物的中间产物．

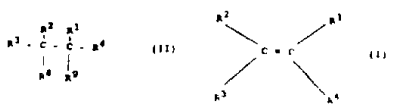
在至今已公开的文献中，制备性电解很少是在汞阴极上在控制电势的情况下进行的，并且除制备出不饱和化合物外，还生成大量氢化产物和聚合产物[J.Chem.Research（M）（"化学研究杂志"（M）1983，2401]．

因此，目前尚不能用电化学方法将卤代的丙酸衍生物转变为丙烯酸衍生物而不会由于双键加氢和聚合造成很大损失．此外，迄今所描述的方法，如通过在电解中控制电势或用汞做为电极材料，从经济的或物质的和毒物学观点看都不适于工业化生产．而且，仅仅因为转化不完全，电解结果就已经不令人满意了，何况除大量氢化产物外还生成未知产物．

因此，本发明的目的是提供一种工业上可行的和经济的方法，该方法是通过电化学手段从含氟卤代丙酸或其衍生物中脱除卤原子，形成含氟丙烯酸，而不因丙烯酸双键聚合或饱和而造成损失，也不生成金属卤化物，这曾是不可避免的事情．

已经发现，在恒电流及氢超电势大于0.25伏条件下，在水溶液中，也可以在助溶剂和（或）金属盐的存在下进行电化学脱卤，可实现本发明的目的．

根据本发明的方法，对式Ⅱ化合物进行电解还原，得到式Ⅰ化合物．



其中 R^1 表示氟原子或甲基或含氟甲基，而氟

原子较好；

R^2 与 R^3 可相同或不同，它们分别表示氟、氯、溴或碘原子或氢或氘原子；

R^4 表示氰基或 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^5$ 基，其中 R 表示 -OH，OD，-OMe（Me 为碱金属离子碱土金属离子或 NH_4^+ 离子，）C_{1-12} 烷氧基（较好为 C_{1-6} 烷氧基）或 $-NR^6R^7$（其中 R^6 和 R^7 可相同或不同，它们各表示 H、D、C_{1-12} 烷基（较好为 C_{1-6} 烷基）或苯基）．R^5 较好是 -OH，OD 或 -OMe（Me 为碱金属离子或 NH_4^+ 离子），或 C_{1-6} 烷氧基，其中-OH，-OD 或 C_{1-6} 烷氧基更好；

R^8 和 R^9 可相同或不同，它们分别表示氯，溴或碘原子．

特别合适的原料是下述化合物及其酯，酰胺，腈和盐．

全卤化丙酸，如 2，3-二氯-2，3，3-三氟丙酸；2，3-二溴-2，3，3-三氟丙酸；2-溴-3-氯-2，3，3-三氟丙酸；3-溴-2-氯-2，3，3-三氟丙酸；2，3，3-三氯-2，3-二氟丙酸；2，2，3-三氯-3，3-二氟丙酸和 2，3，3，3-四氯-2-氟丙酸，较好的是 2，3-二溴-2，3，3-三氟丙酸；2，3，3-三氯-2，3-二氟丙酸和 2，3，3，3-四氯-2-氟丙酸，特别好的是 2，3，3，3-四氯-2-氟丙酸；

部分卤化丙酸及其氘化类似物，如 2，3-二溴-2，3-二氟丙酸；2，3-二溴-3，3-二氟丙酸；2，3，3-三氯-2-氟丙酸；3-溴-2，3-二氢-2-氟丙酸；2-溴-2，3-二氯-3-氟丙酸；2，3，3-三氯-3-氟丙酸；2，3-二溴-2-二氟丙酸；2，3-二氯-2-氟丙酸和 3-溴-2-氯-2-氟丙酸；较好的是 2，3-二溴-2，3-二氟丙酸和 2，3-二溴-2-氟丙酸；

卤化 2-甲基丙酸，如 2，3-二氯-3，3-二氯-2-甲基丙酸和 2-溴-3-氯-3-氟-2-甲基丙酸．

本发明方法在隔膜槽或非隔膜槽中进行．对分成阳极室和阴极室的槽，采用常用的，对电解液稳定的隔膜．该膜可由聚合物（较好是全氟化聚合物）或由其它有机或无机材料（如玻璃或陶瓷）制备，但较好的是离子交换膜．优选的离子交换膜是由聚合物，较好是由含羧基和（或）磺酸基的全氟化聚合物制备的阴离子交换膜．采用稳定的阴离子

交换膜也是可以的.

电解可以在任何常规电解槽中进行，例如在杯式槽，板框式槽或有固定床式或流化床式电极的槽中进行，所用的电极可以是单极或双极接通的电极.

连续或间歇进行电解都是可能的．一种特别方便的方法是采用隔膜式电解槽，其中阴极反应是间歇的，而阳极反应是连续的.

电解可以在对电解液稳定的任何阴极上进行，特别合适的电极材料是具有适度的至高的氢超电势．例如 Pb、Cd、Zn、碳、Cu、Sn、Zr 和汞的化合物，如铜汞齐、铅汞齐等，但也可以是其它合金，如铅／锡合金或锌／镉合金．使用碳阴极较好，特别是在酸性电解液中的电解因为上述某些电极材料，如 Zn、Sn、Cd 和 Pd 都能被腐蚀，从原则上讲，所有可能的碳电极材料都适于做碳阴极，例如石墨电极、浸渍过的石墨材料、碳毡以及玻璃碳.

能在其上进行已知的阳极反应的任何材料都可做为阳极材料．例如铅、载于铅或其它载体上的氧化铅、铜；载于钛或能使氧从稀硫酸中逸出的其它材料上的贵重金属氧化物，如氧化铂，掺杂二氧化钛；载于钛或能使氯从碱金属氯化物水溶液中或从氯化氢水溶液或醇溶液中逸出的其它材料上的掺杂有碳或贵重金属氧化物的二氧化钛.

较好的阳极电解液是无机酸水溶液或其盐溶液，如稀硫酸，浓盐酸、硫酸钠溶液或氯化钠溶液，氯化氢的醇溶液.

在一个非隔膜槽中的电解液或在一个隔膜槽中的阴极电解液含 0～100%的水和 100～0%的一种或多种有机溶剂.

合适的溶剂例子有:

短链脂肪醇，如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇；二醇类，如乙二醇、丙二醇，也可以是聚乙二醇及其醚；醚类，如四氢呋喃，二噁烷；酰胺类，如，N，N–二甲基甲酰胺，六甲基磷酰胺，N–甲基–2–二吡咯烷酮；腈　类，如乙腈、丙腈；酮类，如丙酮，及其它溶剂，如二甲亚砜和环丁砜，也可以使用有机酸，如乙酸.

电解液也可以含水和水不溶性有机溶剂（如叔丁基甲基醚或二氯甲）并同时使用相转移催化剂.

为使最有利于电解的 pH 值为 0 至 12[0.5 至 11 更好]并使电导性增加，可向隔离槽中的阴极电解液或非隔离槽中的电解液中加入有机或无机酸，较好的如盐酸、硼酸、磷酸、硫酸或四氟硼酸和（或）甲酸，乙酸或柠檬酸、和（或）它们的盐.

加入有机碱也一定能得到有利于电解和（或）有利地影响电解过程的 pH 值．合适的碱有伯、仲或叔 C_{2-12} 烷胺或环烷胺，芳香族或脂肪族–芳香族胺或其盐，无机碱的例子有碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物，如 Li，Na，K，Cs，Mg，Ca 和 Ba 的氢氧化物；季铵盐，其阴离子的例子有氟、氯、溴和碘、乙酸根，硫酸根，酸式硫酸根、四氟硼酸根，磷酸根或氢氧根，其阳离子的例子有 C_{1-12} 四烷基铵，C_{1-12} 三烷基芳基铵或 C_{1-12} 三烷基芳基铵；以及阴离子或阳离子型乳化剂．用碱量相对于电解液或阴极电解液的总量是 0.01～25%（重量），较好为 0.03～20%（重量）.

在非隔离槽的电解过程中，可向电解液中加入比释放出卤离子更负电势下被氧化的化合物，以防止游离卤素的生成，合适的例子有草酸盐，甲氧基乙酸盐，二羟乙酸盐，甲酸盐和（或）叠氮酸盐.

此外，也可以向非隔离槽的电解液或隔离槽的阴极电解液中加入具有氢超电势至少为 0.25V（基于 300mA／cm^2 的电流密度）和（或）具有脱卤性的金属盐，合适的盐主要包括 Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sn、Pb、Tl、Ti、Zr、Bi、V、Ta、Cr 或 Ni 的可溶性盐，其中 Pb、Zn、Cd、Ag、和 Cr 的可溶性盐较好，这些盐中较好的阴离子是 Cl^-、SO_4^-，NO_3^-和 CH_3COO .

可以直接向电解溶液中加入盐，或在电解液中产生之．如加入氧化物，碳酸盐等，在某些情况下也可加入金属本身（如果它们是可溶性的）.

在非隔离槽电解液中和隔离槽阴极电解液中的盐浓度被适当地调节至相对于电解液或阴极电解液总量的约 10^{-5}～10%（重量），而约 10^{-3}～5%（重量）更好.

电解是在不控制电势的情况下，电流密度为 1 至 600mA／cm，较好为 10 至 500mA／cm_2 时进行的.

电解温度为–10℃至电解液的沸点，较好为 10℃～90℃，更好为 15℃～80℃．电解产物可用已知方法收集，例如用萃取法或蒸馏法除去溶剂．这样，加入到阴极电解液中的化合物可返回过程之

中.

本发明方法由下列实施例更详细地加以说明.

由比较实施例知道，J.Am.Chem.Soc.（美国化学会社杂志）80，5402，1959和J.Chem.Reseach（化学研究杂志）（m）1983、2401所述的汞阴极不适于在不生成聚合物或饱和产物条件下的选择性脱卤.

实施例

电解槽1：套层玻璃槽，容积为350CM^3

阳极：铂网、石墨或铅板（20cm^2）

阴极表面积：12cm^2

电流密度：83mA／cm^2

电极距：1.5cm

端电压：6-5V

阴极电解液：硫酸稀水溶液或氢氯酸甲醇溶液

阳离子交换膜：由全氟磺酰基乙氧基乙烯基醚和四氟乙烯的共聚物制成的单层膜

物质传递：由电磁搅拌

电解槽2：容积为450cm^{3}的套层玻璃循环槽

阳极：铂网、石墨或铅板（20cm^2）

阴极表面积：12cm^2

电极距：1cm

阳极电解液：硫酸稀水溶液或氢氯酸甲醇溶液

阳离子交换膜：同电解槽1

电流密度：83mA／cm^2

端电压：5V（表见文后）

1）电流密度为240mA／cm^2

端电压为13.6V

实施例7

电解槽1

阴极：浸渍石墨

初电解液：250g水

5gCCl_3-CClF-COOH

0.4g$Pb(OAC)_2 \cdot 2H_2O$

0.4gNaOH

温度：32℃

电流密度：249mA／cm^2

端电压：7-4.8V

电流消耗：1.17Ah

电解结果：

CCl_2=CF-COOH：3.4g（97.2%）

CHCl=CF-COOH：0.1g（2.1%）

pH：0.85

实施例8

电解槽1

阴极：浸渍石墨

初电解液：

150cm^{3}丙酮

10g酸式硫酸四丁基铵

20gCF_2Br-CFBr-$COOCH_3$

温度：30-35℃

电流密度：42mA／cm^2

端电压：40-32V

电流消耗：3.57Ah

电解结果：

CF_2Br-CFBr-$COOCH_3$4.19g

CF_2=CF-$COOCH_3$ 5.42g（73.4%）

比较实施例

电解槽1

阴极：汞池

初电解液：

200cm^{3}水

0.5gNaOH

1.3gCCl_3-CFCl-COOH

温度：32℃

电流密度：28mA／cm^2

端电压：20-22V

电流消耗：0.3h

pH：3.15-2.2

电解结果：

CCl_3-CFCl-COOH 0.428g

CCl_2=CF-COOH 0.206g

CHCl=CF-COOH 0.204g

$CHCl_2$-CFCl-COOH 0.131g

未知产物0.022g

实施例	1	2	3	4	5	6
阴极	浸渍石墨			铅板	浸渍石墨	
电解槽	1	2	1	1	1	1
初电解液(g)						
H_2O	200	350	200	250	200	-
CH_3OH	-	-	-	-	-	200
DMF	-	-	50	-	-	-
$Pb(OAc)_2$	-	0.5	-	-	-	0.5
$AgNO_3$	0.5	-	-	-	-	-
$Ni(NO_3)_2$	-	-	-	-	0.5	-
NaOH	0.5	0.5	-	-	0.5	-
$(CH_3)_4N^+Cl^-$	-	-	-	-	-	1
$CCl_2F-CFCl-COOH$	10	10	10	10	10	10
流速，dm^3/h	-	60	-	-	-	-
温度℃	60	58	35	32	32	33
电流消耗(Ah)	4.62	4.26	4.26	4.26	4.26	4.26

电解结果(%)

$CCl_2F-CClF-COOH$	0.018	0.15	0.65	0.16	0.56	1.24
$CClF=CF-COOH$	5.89	4.17	4.85	5.06	4.52	4.66
	(87.6)	(63.6)	(79.1)	(76.9)	(74.4)	(80.5)
$HCF=CF-COOH$	0.19	-	-	-	-	-
	(1.8)				1.1	
pH	0.73	0.7	0.75	0.8	2.8	0.6

1)电流密度为240 mA/cm²
端电压为13.6 V