

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 17/278

C07C 17/275

C07C 19/01

B01J 31/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98806561.4

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211330C

[22] 申请日 1998.4.28 [21] 申请号 98806561.4

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 5 [33] BE [31] 9700399

[32] 1997. 8. 8 [33] BE [31] 9700669

[32] 1998. 2. 24 [33] BE [31] 9800141

[86] 国际申请 PCT/EP1998/002586 1998.4.28

[87] 国际公布 WO1998/050830 法 1998.11.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.24

[71] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 V·马蒂厄 F·扬森斯

审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 制备卤代烃的方法

[57] 摘要

含有至少 3 个碳原子的卤代烃是通过卤代烷和烯烃在存在有机铜化合物作为催化剂、溶剂和/或助催化剂的情况下反应制备的。1, 1, 1, 3, 3 - 五氯丙烷可以在温和条件下以良好的产率制备。

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

1. 制备含有至少 3 个碳原子的卤代烃的方法，是通过卤代烷和卤化的烯烃之间的反应进行的，其中该反应在存在下面物质的情况下进行：

5 (a) 作为催化剂的有机铜化合物，该有机铜化合物选自采用有机酸化合物制备的有机铜化合物，其中，有机酸化合物选自羧酸，乙酰丙酮，乙酰乙酸乙酯，硝基甲烷，二苯基甲烷和二甲基砷和它们的氯或氟衍生物，

10 (b) 选自包含 3-25 个碳原子的胺，酰胺和三烷基氧化磷的催化剂，

(c) 任选的极性溶剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，有机酸化合物是选自乙酸，环己烷丁酸和它们的氯或氟衍生物的羧酸。

15 3. 根据权利要求 1 的方法，其中，有机酸化合物选自乙酰丙酮，乙酰乙酸乙酯和它们的氯或氟衍生物。

4. 根据权利要求 1-3 任何一项的方法，其中，用作催化剂的有机铜化合物是氧化态 (II) 的。

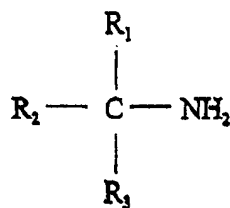
5. 根据权利要求 4 的方法，其中，催化剂是乙酰丙酮铜 (II)。

20 6. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法，其中，反应是在存在选自醇，腈，酰胺，内酯或三烷基氧化磷的极性溶剂下进行的。

7. 根据权利要求 1-6 任何一项的方法，其中，反应是在存在含氧极性溶剂下进行的。

8. 根据权利要求 1-7 任何一项的方法，其中，胺是叔烷基胺，其通式如下：

25



(I)

其中， R_1 ， R_2 和 R_3 表示C1-C8烷基。

9. 根据权利要求1-8任何一项的方法，其中，所制备的卤代烃是1,1,1,3,3-五氟丁烷或1,1,1,3,3-五氟丙烷。

10. 根据权利要求9的方法，其中，所制备的卤代烃是1,1,1,3,3-
5 五氟丁烷。

11. 制备含有至少3个碳原子的氟代烃的方法，根据该方法

(a) 含有至少3个碳原子的卤代烃是根据权利要求1-10任何一
项的方法制备的，

(b) 所获得的卤代烃用氟化氢在催化剂存在下进行处理。

制备卤代烃的方法

5 本发明涉及一种通过在卤代烷和烯烃之间的催化反应来制备含有至少3个碳原子的卤代烃的方法。

将卤代烷加成到烯烃上的反应是公知的反应。但是，有时难以控制该反应，使单个烯烃分子加成到卤代烷分子上（形成1:1的加合物或者加成产物）。

10 铜的衍生物特别常用于催化这种加合反应。例如，M. Asscher 和 D. Vofsi (J. Chem. Soc. 1887-1896, 1963) 记载了在含有铜或铁的催化剂存在情况下将四氯化碳加成到烯烃上的方法。但是，这种方法的缺点是需要长时间加热，以便以可接受的产率获得加成产物。

15 专利申请 W097/07083 记载了一种在作为助催化剂的叔丁胺存在情况下、在氯化亚铜的催化作用下制备卤代烃的方法。在该方法中，调聚反应的产率仍然相当低。

本发明的目的是提供一种方法，该方法用一个步骤并且由易得原料可以以相当好的产率制备含有至少3个碳原子的卤代烃。

因此，本发明涉及通过卤代烷和烯烃之间的反应制备含有至少3个碳原子的卤代烃的方法，其中存在：

- 20 (a) 有机铜化合物作为催化剂；和
(b) 极性溶剂和/或选自胺、酰胺和三烷基氧化磷的助催化剂。

在本发明的方法中用作催化剂的有机铜化合物优选是由有机酸化合物制成的化合物。羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乙酰乙酸、环己烷丁酸和苯甲酸一般构成有机酸化合物。氯-或者氟羧酸，25 例如三氯乙酸和三氟乙酸也是适用的。磺酸、sulphinic 酸和膦酸，以及它们的氯或者氟衍生物也是可以采用的。其它有机酸化合物是含有一个接近于一个或者几个拉电子基团的氢原子的化合物，排斥电子基团例如是羰基 (C=O)、腈基 (CN)、磺基 (SO₂R)、硝基 (NO₂) 和苯基基团，以及它们的氯或者氟衍生物。在所说明的有机酸化合物中，可特别提到乙酰丙酮、三氟乙酰丙酮、1,1,1,5,5,5-六氟戊-30 2,4-二酮、乙腈、乙酰乙酸乙酯、硝基甲烷、二苯基甲烷、苯酚和二甲基砷。由例如上面提到的有机酸化合物制成的铜化合物可以用在

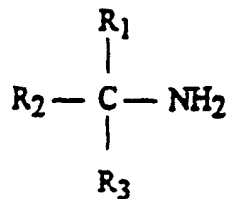
本发明的方法中。由例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、乙酸或者环己烷丁酸和它们的氯和氟衍生物制备的铜化合物是优选的。铜(II)化合物是特别优选的。有利地,本发明方法的催化剂选自乙酸铜(II)、环己烷丁酸铜(II)和乙酰丙酮铜(II)。特别优选给出由铜(II)和乙酰丙酮形成的化合物(乙酰丙酮铜(II),缩写为 $\text{Cu}(\text{acac})_2$)作为本发明方法中的催化剂。

在本发明方法的第一个实施方案中,该反应是在溶剂存在情况下进行。任何在其中反应物以满意的产率生成所需产物的溶剂都可被采用。有利地是该反应溶剂是醇、腈、酰胺、内酯、三烷基氧化膦或者其它极性溶剂。含氧溶剂(如,其中分子含有至少一个氧原子的溶剂)是优选的。

在可以用作反应溶剂的醇中,可以特别是甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇。在可用作反应溶剂的腈中,可以特别是脂肪腈,特别是乙腈、丙腈或者己二腈,和芳香腈,特别是苯基腈或者甲苯基腈。在这些腈中,丙腈和己二腈是优选的。在可用作反应溶剂的酰胺中,是线性酰胺,例如N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基甲酰胺,和环酰胺,例如N-甲基吡咯烷酮。还可提及的是六甲基磷酰胺。在可用作反应溶剂的内酯中,可特别提及 γ -丁内酯。在可用作反应溶剂的三烷基氧化膦中,可特别提及通式为 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{PO}$ 的化合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 代表相同或者不同的基团,优选为线性 C_3 - C_{10} 的烷基。三(正丁基)氧化膦、三(正己基)氧化膦、三(正辛基)氧化膦、正辛基二(正己基)氧化膦和正己基二(正辛基)氧化膦和它们的混合物是可特别选择的。作为其它极性溶剂,也可以提及1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷和四氢呋喃。优选地,该溶剂是酰胺或者三烷基氧化膦。具体采用N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和三(正己基)氧化膦、三(正辛基)氧化膦、正辛基二(正己基)氧化膦和正己基二(正辛基)氧化膦的混合物已获得良好的结果。

在本发明方法的第二个优选实施方案中,反应可以在存在胺、酰胺或者三烷基氧化膦作为助催化剂的情况下进行。作为可以用作助催化剂的酰胺,可以提及N-甲基吡咯烷酮和N,N-二甲基甲酰胺。作为可以用作助催化剂的三烷基氧化膦,可提及与在本发明的第一个实施方案中用作溶剂的化合物相同的化合物。胺优选作为助催化剂,特

别是伯胺。含有 3 到 25 个碳原子的脂肪胺是优选的。含有 3 到 22 个碳原子的脂肪胺是特别优选的。作为可以用于本发明方法中的伯脂肪胺，可以提及正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺、戊胺和异戊胺。在这些胺中，优选特别给出其中烷基链被支化的胺，更特别是叔烷基胺，其通式 (I) 如下：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 代表 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基。通式 (I) 的胺可特别是叔丁胺和叔烷基胺 Primene 81-R 和 JM-T，由 Rohm & Haas Company 提供。叔丁胺是特别优选的。

本发明的这种优选的催化剂-助催化剂体系是由采用有机酸化合物制成的铜 (II) 化合物和伯胺构成的体系，其中伯胺中与 NH_2 基团相连的碳原子是季碳原子，即不带有氢原子的碳。由乙酰丙酮铜 (II) 和叔丁胺制成的催化剂-助催化剂体系是特别优选的。

用于本发明方法的卤代烷通常是饱和的有机化合物。它们优选带有一个到三个碳原子，优选至少 2 个氯原子。它们也可以含有其它取代基，例如其它卤原子、烷基或者卤代烷基。作为本发明的卤代烷的例子，可以提及二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷。四氯化碳是最优选的。

用在本发明方法中的烯烃通常是乙烯、丙烯或者丁烯，它们本身可任选地被卤原子、烷基或者卤代烷基、腈 (CN) 基团或者羧酸 (COOH) 基团取代。卤代烯烃是特别适用的。作为卤代烯烃的非限定性例子，可以提及乙烯基氯、亚乙烯基二氯、三氯乙烯和各种氯丙烯异构体，例如 1-氯-1-丙烯、2-氯-1-丙烯和 3-氯-1-丙烯。良好的结果已经采用乙烯基氯和 2-氯-1-丙烯获得。

根据本发明的方法制备的卤代烃通常属于氯丙烷、氯丁烷或者氯戊烷类。所说的氯丙烷、氯丁烷和氯戊烷的碳原子也可以被其它官能团取代，例如其它卤原子 (如溴或者碘原子)、烷基或者卤代烷基、

腈(CN)基团或者羧酸(COOH)基团。没有被其它官能团取代的氯丙烷和氯丁烷是优选的。

5 优选地,根据本发明的方法制备的卤代烃具有通式 $C_nH_{(2n+2)-p}Cl_p$, 其中 n 是 3 或 4 的整数, p 是 3 到 7 的整数。根据本发明的方法制备的化合物的例子是 1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,3,3-五氯丁烷、
1,1,1,3,3-四氯丙烷、1,1,3,3-四氯丁烷、1,1,1,3,3,3-六氯丙烷和 1,1-二氯-2-三氯甲基丙烷。在这些化合物中,1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,3,3-五氯丁烷和 1,1-二氯-2-三氯甲基丙烷是优选的。1,1,1,3,3-五氯丁烷和 1,1,1,3,3-五氯丙烷是最优选的。
10 的。

催化剂和烯烃之间的摩尔比例通常大于或等于 0.0001。有利地是大于或等于 0.001。优选大于或等于 0.005。催化剂和烯烃之间的摩尔比例通常小于或等于 1。有利地是小于或等于 0.5。优选地是小于或等于 0.1。

15 用在本发明方法的第一个实施方案的溶剂的量没有严格的限定。但是,过度稀释溶液对高产率或者高转化程度不利。优选地,溶剂与烯烃的摩尔比例大于或等于 0.05。有利地,该比例大于或等于 0.1。溶剂与烯烃的摩尔比例通常小于或等于 30。有利地,它小于或等于 20。优选地,该比例大于或等于 0.2 并小于或等于 15。在一个最优选的方案中,它大于或等于 1,并小于或等于 10。在反应介质中,
20 溶剂的量基于摩尔可以从是催化剂的约 5 倍改变为约 500 倍,优选从约 10 倍变为约 200 倍。

在本发明方法第二个方案中,助催化剂和烯烃之间的摩尔比例通常大于或等于 0.01。优选地,该摩尔比例大于或等于 0.05。有利地,
25 该摩尔比例大于或等于 0.1。但是,该摩尔比例通常小于或等于 2。优选地,该摩尔比例小于或等于 1。有利地,该摩尔比例小于或等于 0.5。所采用的助催化剂的量基于摩尔可以从是催化剂的约 0.1 倍变为约 25 倍,优选从约 0.5 变为约 20 倍。

本发明的方法可以以连续或者批次方式进行。

30 所采用的催化剂、溶剂或者助催化剂的量,在批次工艺中,以相对于所采用的烯烃的最初量表示,而在连续工艺中,以相对于存在于反应器中的烯烃的固定量表示是可以理解的。

所采用的卤代烷和烯烃的摩尔比例可以在宽范围内改变。该比例通常大于或等于 0.1。有利地，该比例大于或等于 0.5。优选地，它大于或等于 1。当该比例至少为 1.2 时，可获得良好的结果。的确，已经出乎意料地观察到，在本发明的方法中可以采用卤代烷和烯烃的比例接近化学计量进行反应，而不明显影响选择性。通常，该比例小于或等于 15。有利地，该比例小于或等于 10。优选地，该比例小于或等于 5。

通常，该反应在大于或等于室温的温度下进行。优选地，该温度大于或等于 50℃。有利地，该温度大于或等于 70℃。但是，该温度通常小于或等于 200℃。优选地，该温度小于或等于 175℃。有利地，该温度小于或等于 150℃。特别优选给出的温度小于或等于 100℃。

在批次工艺中的反应时间或者在连续工艺中的停留时间取决于各个参数，例如反应温度、在反应混合物中反应物和催化剂的浓度以及它们的摩尔比例。通常，随着这些参数变化，停留时间或者反应时间可以从 5 分钟变为 10 个小时。有利地，在批次工艺中，反应时间通常大于或等于 30 分钟，优选反应时间大于或等于 60 分钟。但是，该反应时间通常小于或等于 10 个小时，优选反应时间小于或等于 8 个小时。

通常选择压力使反应介质呈液态。所采用的压力随着反应介质的温度而改变。压力通常大于或等于大气压，并小于或等于 10 巴。

在本发明的方法中，存在助催化剂通常可以使反应在没有溶剂的情况下进行，这是因为催化剂/助催化剂体系通常可溶解在所采用的卤代烷中。但是，本发明的方法也可以根据本发明的第一个实施方案在存在溶解的情况下进行，以及根据本发明的第二个实施方案在存在助催化剂的情况下进行。

按照本发明的方法制备的卤代烃是相应的氟类似物的前体，它们可以很容易地通过在存在催化剂的情况下用氟化氢进行处理来制备，所说的催化剂例如铈盐、钛盐、钽盐或者锡盐。

本发明还涉及用于本发明方法中的催化剂调聚反应体系。

下面的实施例以非限定方式说明本发明。

实施例 1~13

1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷可以采用乙烯基氟 (VC) 和四氯化碳为原

料, 或者 1,1,1,3,3-五氯丁烷可以采用 2-氯-1-丙烯 (2CPE) 和四氯化碳为原料, 通过这些反应物在存在有机铜化合物和胺的情况下进行反应来制备。为此, 反应物、催化剂和助催化剂被加入到一个 300 毫升的高压釜中, 该高压釜用特氟隆衬里。

- 5 接着将该设备密封, 放置在一个立式炉中, 并在反应过程中使温度逐渐升高, 并保持在 90°C。通过放置在高压釜底部的磁力搅棒来保证搅拌。在反应结束时, 使高压釜冷却, 并将液态样品用注射器抽出, 通过色谱方法进行分析, 来确定烯烃转化的程度和朝卤代烃的选择性。得到的结果列于表 I。

10 实施例 14 (对比)

重复实施例 12, 用 CuCl 代替乙酰丙酮铜 (II)。反应 2 个小时之后, 2-氯-1-丙烯的转化率不超过 60%。

(1): Cu(acac)₂: 乙酰丙酮铜 (II)

Cu(TFacac)₂: 1,1,1-三氟-乙酰丙酮铜 (II)

15 Cu(HFacac)₂: 1,1,1,5,5,5-六氟戊-2,4-二酮

(CH₃CO₂)₂Cu: 乙酸铜 (II)

(C₁₀H₁₇O₂)₂Cu: 环己烷丁酸铜

(2): 烯烃/四氯化碳/催化剂/助催化剂的摩尔比例;

(3): 转化率是以百分数表示的所采用链烯的最初量减去没有
20 转化的量和所采用的量之间的比例;

(4): 向卤代烃的选择性是用百分数表示的生成卤代烃的量和如果全部转化的烯烃都生成卤代烃所应生成的卤代烃的量之间的比例;

(5): 胺 Primene 81-R 是通式为 (I) 的 C₁₂-C₁₄ 异构叔烷基伯胺的混合物, 由 Rohm & Haas Company 提供。

(6): 胺 Primene JM-T 是通式为 (I) 的 C₁₆-C₂₂ 异构叔烷基伯胺的混合物, 由 Rohm & Haas Company 提供。

表 I

编号	烯烃	催化剂 ⁽¹⁾	助催化剂	摩尔比例 ⁽²⁾	时间 (小时)	转化率	选择性
1	VC	Cu(acac) ₂	叔丁胺	1/2.5/0.02/0.2	6	97	88
2	VC	Cu(acac) ₂	叔丁胺	1/2.5/0.02/0.2	1.5	94	88
3	VC	Cu(acac) ₂	叔丁胺	1/2.5/0.02/0.2	3	98	88
4	VC	Cu(acac) ₂	叔丁胺	1/1.2/0.02/0.2	6	97	81
5	VC	Cu(acac) ₂	叔丁胺	1/1.8/0.02/0.2	6	97	84
6	VC	Cu(TFfacac) ₂	叔丁胺	1/2.2/0.02/0.17	1.5	99	86
7	VC	Cu(HFfacac) ₂	叔丁胺	1/1.9/0.02/0.17	1.5	96	97
8	VC	Cu(acac) ₂	Primene [®] 81-R ⁽⁵⁾	1/2.2/0.02/0.29	1.5	99	87
9	2CPe	(CH ₃ CO ₂) ₂ Cu	叔丁胺	1/5/0.05/0.1	1	96	97
10	2CPe	(CH ₃ CO ₂) ₂ Cu	异丙胺	1/5/0.05/0.1	2	88	98
11	2CPe	(C ₁₀ H ₁₇ O ₂) ₂ Cu	异丙胺	1/5/0.05/0.1	2	92	98
12	2CPe	Cu(acac) ₂	异丙胺	1/5/0.05/0.1	2	82	93
13	2CPe	Cu(HFfacac) ₂	Primene [®] JM-T ⁽⁶⁾	1/1.5/0.01/0.16	0.5	99	98

实施例 15 ~ 18

1, 1, 1, 3, 3 - 五氯丁烷是采用 2 - 氯 - 1 - 丙烯和四氯化碳在存在各种溶剂和乙酰丙酮铜 (II) 作为催化剂的情况下制备的。该反应的时间为 2 个小时。反应物的摩尔比例、反应温度和所获得的结果列在表 II。

实施例 19 ~ 20

1, 1, 1, 3, 3 - 五氯丁烷是采用 2 - 氯 - 1 - 丙烯和四氯化碳在存在有乙酰丙酮铜 (II) 作为催化剂和 4 三烷基氧化膦 (三 (正己基) 氧化膦、三 (正辛基) 氧化膦、正辛基 - 二 (正己基) 氧化膦和正己基二 (正辛基) 氧化膦) 的混合物 (由 Cytec 以 Cyanex® 923 的商品名提供) 的情况下制备。该反应的时间为 2 个小时。反应物的摩尔比例、反应温度和所获得的结果列于表 II。

表 II

例号	溶剂	2-CPe/CCl ₄ / Cu(acac) ₂ / 溶剂的 摩尔比例	温度	转化率	选择性
15	N-甲基吡咯烷酮	1/2/0.06/3.8	100°C	96	97
16	N, N-二甲基乙酰胺	1/3.5/0.06/4.1	90°C	67	99
17	1, 3-二甲基-2-咪 唑啉酮	1/2.2/0.05/3.2	90°C	46	97
18	N, N-二甲基甲酰胺	1/1.9/0.06/5.7	100°C	72	96
19	Cyanex® 923	1/1.8/0.047/0.99	90°C	86	95
20	Cyanex® 923	1/5/0.05/0.24	90°C	88	95