

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C07C 69/653

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94104271.5

[45]授权公告日 2000 年 12 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1059894C

[22]申请日 1994.3.9 [24]颁证日 2000.9.23
[21]申请号 94104271.5
[30]优先权
[32]1993.3.9 [33]FR [31]02689/1993
[32]1993.7.30 [33]FR [31]09435/1993
[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72]发明人 G·德里冯 J·-P·吉列特
S·萨克
[56]参考文献
US3830078 1958.4.8 C07C
US4434297 1984.2.28 C07C67/00
审查员 赵 霞

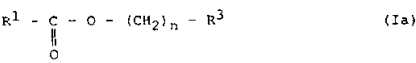
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 式(Ia)羧酸的制备方法

[57]摘要

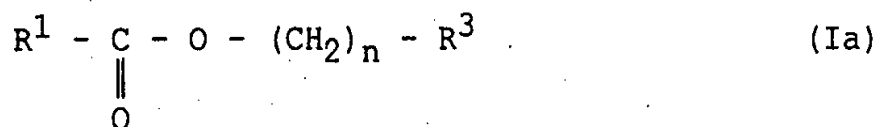
制备式(Ia)羧酸的方法,式(Ia)为:
其中 R¹、R³和 n 的定义以及该方法包括的步骤详见说明书。所得的(甲)丙烯酸氟代烷基酯特别适用于各种支持物的抗尘或抗土涂料,象外表涂覆物及金属家具;光学纤维;隐形眼镜;石印品;电子照象、热阻物质;牙科用树脂。



ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备式(Ia)化合物的方法，式(Ia)为



5

其中：

R^1 代表选择性取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链烷基； $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基，芳基；

R^3 代表全卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基；以及

10

$0 < n \leq 4$ ；

其特征在于式(IIa)羧酸的盐和式(III)化合物在极性的非质子传递溶剂中进行反应，式(IIa)为：



其中 R^1 的定义同上，式(III)为：

15



其中：

R^3 和 n 的定义同上；及

X 代表卤素；

20

所述反应是在正常大气压下或在气压下，在 $50\text{-}280^\circ\text{C}$ 下进行的。

2. 按照权利要求1的方法，其特征在于所述反应进行的压力为 $0.1\text{-}2$ 巴。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于式(III)化合物是连续地导入反应器中的悬浮液中, 该悬浮液是由预先导入反应器的式(IIa)酸的盐在极性非质子传递溶剂中形成的, 所生成的(Ia)产物可随时连续地进行回收。

5 4. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于式(III)化合物和式(IIa)酸的盐于极性非质子传递溶剂中形成的悬浮液是同时且连续地导入反应器中, 所生成的式(Ia)产物可随时连续地进行回收。

10 5. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述反应进行的压力为 2-100 巴。

6. 按照权利要求 5 的方法, 其特征在于通过使用惰性气体给系统的自生压力带来额外的压力。

7. 按照权利要求 5 或 6 的方法, 其特征在于反应后, 将所得的式(Ia)化合物从反应介质中分离出来。

15 8. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于使用的盐是碱金属盐或碱土金属盐。

9. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于使用取代基定义如下述的式(III)化合物, 所说取代基的定义:

R^3 代表全氟代 C_1-C_{10} 烷基; 及

20 X 代表氟, 氯, 溴或碘。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其特征在于使用的式(III)化合物为 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷、1, 2-二氯-1, 1-二氟乙烷、2-溴-1, 1, 1-三氟乙烷、2, 2-二溴-1, 1-二氟乙烷或 2-全氟代己基-1-碘代乙烷。

25 11. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该极性非质子传递溶剂是选自: 四氢噻吩砒、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砒、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮、1, 3-二甲基-3, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶酮和它们的混合物。

12. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该反应是在至少一种相转移剂的存在下进行的, 其比率为相对于所采用式(IIa)酸的盐之 0.1 至 5%(摩尔)。

5 13. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该反应是以式(III)化合物对式(IIa)酸的盐的摩尔比为 0.2 和 10 之间进行的。

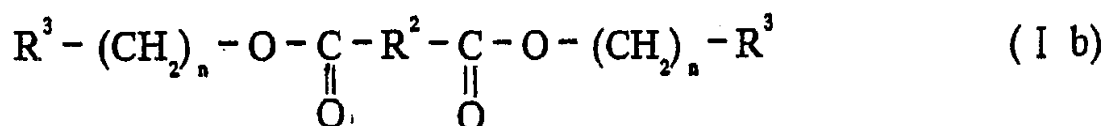
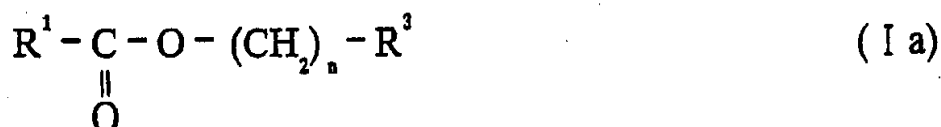
14. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该反应是在式(IIa)酸的盐相对于溶剂的浓度为 5 和 50%(重量)之间进行的。

15. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该反应是在至少一种稳定剂如 N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺存在下进行的。

说 明 书

制备式(Ia)羧酸的方法

本发明是关于一种新的制备式(Ia)的羧酸或式(Ib)的二羧酸的卤代酯的方法,式(Ia)和式(Ib)分别为:



其中:

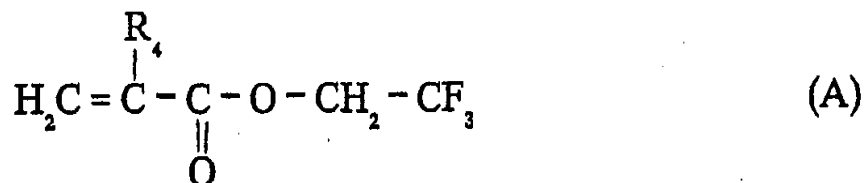
R^1 代表选择性取代的饱和或不饱和的无环烷基或环烷基;

R^2 代表选择性取代的饱和或不饱和的无环烷基或环烷基;

R^3 代表全卤代 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基;

$0 < n \leq 4$ 。

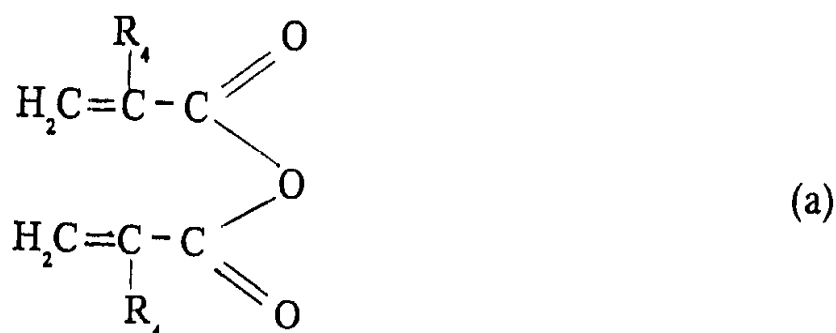
在这些酯中,特别要提到的是式(A)的化合物:



其中 R_4 代表甲基或氢原子,

上述化合物可用作:各种支持物的抗尘或抗土涂料,象外表涂覆物及金属家俱;光学纤维;隐形眼镜;石印品;电子照象;热阻物质;牙科用树脂。

由法国专利FR-B-2,583,414号可知制备式(A)(甲)丙烯酸氟代烷基酯的方法。依据该方法,式(a)的(甲)丙烯酸酐和2,2,2-三氟乙醇在聚合抑制剂和酸性催化剂的存在下进行反应:式(a)为:



其中 R_4 的定义同上, 其中酐和醇的摩尔比为0.5和5之间, 然后分离出生成的化合物(A)。

以此方法所制得的式(A)化合物是非常贵的产物, 这是由于2, 2-三氟乙醇昂贵及存在分离的问题。现在发现一种更经济的可得到工业产量的产物的新的合成途径。

现已成功地完成一种制备式(A)化合物的新途径, 更一般来说, 式(I a)和(I b)化合物是由羧酸(II a)的或二羧酸(II b)的盐类和式(III)化合物在极性的非质子传递溶剂中反应而制得的, 式(II a)和式(II b)分别为:



其中 R^1 和 R^2 的定义同上, 式(III)为:



其中:

R^3 和 n 的定义同上; 及

X代表卤素。

上述反应的发生并不是显而易见的, 因为式(III)化合物的弱反应性, 另一方面是存在不饱和酸聚合的危险。

因此, 本发明的目的在于提供一种制备以上定义的式(I a)或(I b)化合物的方法, 其特征在于如上所定义的式(III)化合物在极性非质子传递溶剂中和如上定义的式(II a)羧酸的盐或式(II b)二羧酸

的盐反应。

上述反应可在加压下进行,在此情况下,反应可在大约2和100巴之间进行,有利的是在约5或100巴之间。使用惰性气体(空气或 N_2),可在此系统的自生压力中带来额外的压力。反应后,所得的式(I a)或式(I b)化合物从反应介质中分离出来。

然而,令人很惊异的是发现此反应可在正常大气压下或在邻近正常大气压范围,如在大约0.10巴和2巴之间 有利地进行反应,

- 可连续地导入式(III)化合物于预先导入反应器的悬浮液中,该悬浮是由酸(II a)或(II b)的盐在上述溶剂中形成的,

- 或可连续地导入式(III)化合物和所说的盐在上述溶剂所形成的悬浮液,

上述反应的产物(I a)或(I b)可随时连续地进行回收。

在大气压下操作的优点在于不需使用抗压装置,且生成的式(I a)或(I b)化合物可随时用蒸馏的方法进行连续地回收。如此可限制伴随的水解和二聚合反应,大为简化最后的纯化步骤。再者,可保证完全安全的操作,因为此方法是在正常大气压下或在邻近正常大气压范围下进行操作的,且在反应器中形成聚合化反应的危险可大幅度的降低。

式(II a)或(II b)酸的盐,其中可以是已提过的,或其他的酸,在所说其他酸中的取代基定义为:

R^1 代表直链或支链的 $C_1 - C_6$ 基; $C_2 - C_6$ 烯基;芳基,如苯基;及

R^2 代表 $-(CH_2)_m-$, m 是1至6中的一个数;二价的 $C_2 - C_6$ 亚烯基;亚芳基,如亚苯基。

对于式(II a)或(II b)酸的盐,可使用碱金属盐,例如,Na, K, Rb或Cs 盐,或碱土金属盐,例如Mg或Ca盐。

对于式(III)化合物,可以是其中 R^3 和X的定义如下的化合物:

R^3 代表全氟代 $C_1 - C_{10}$ 烷基;及

X代表氟,氯,溴或碘。

在式(Ⅲ)化合物中, 必须特别提及的是:

2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷;

1, 2-二氯-1, 1-二氟乙烷;

2-溴-1, 1, 1-三氟乙烷;

1, 2-二溴-1, 1-二氟乙烷;

2-全氟代己基-1-碘乙烷。

极性非质子传递溶剂是选自, 例如, 选自由下列的一组基团中: 四氢噻吩砜 (四亚甲基砜), N, N-二甲基甲酰胺, 二甲基亚砜, N, N-二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮, 1, 3-二甲基-3, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶酮及它们的混合物。四氢噻吩砜或1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮是较佳的。

为了改善反应动力 (la cinétique de la réaction), 较有利的是在相转移剂 (冠醚, 聚乙氧基化合物, 如氧基亚乙基壬酚 (商标名为 ANTAROX CO 990) 或三 [2-(2-甲氧基乙氧基) 乙基] 胺, 等等) 存在下进行反应, 其使用量为所使用式(Ⅱa)酸的盐或式(Ⅱb)酸的盐之 0.1至5% (摩尔)。

再者, 式(Ⅲ)化合物对式(Ⅱa)酸的盐的摩尔比大约为0.2和10之间, 较佳的大约为1和7之间, 而式(Ⅲ)化合物对式(Ⅱb)酸的盐的摩尔比是在0.4和20之间, 较佳的是2和12之间。此外, 式(Ⅱa)或(Ⅱb)酸的盐相对于溶剂的浓度较有利是在5和50% (重量) 之间, 较佳的是在10和40% (重量) 之间。

反应温度一般是在大约 50 和 280°C 之间, 较佳的是大约 120 和 240 °C 之间。

除此之外, 此反应是在稳定剂存在或不存在下进行的, 所说稳定剂例如 N, N'-二苯基-对-亚苯基二胺。

为了更好地说明本发明, 以下将描述数个实施例, 它只用于说明本发明, 并不是限制本发明。除非有特别指明, 这些实施例中所示的百分比是以重量计算。所使用的缩写及代表的意义如下:

ATRIFE: 丙烯酸2, 2, 2-三氟乙酯

MATRIFE: 甲基丙烯酸2, 2, 2-三氟乙酯

ACTRIFE: 乙酸 2, 2, 2-三氟乙基酯

AK: 丙烯酸钾

MAK: 甲基丙烯酸钾

Forane 133a: 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷

DPPD: N, N'-二苯基-对-亚苯基二胺(稳定剂)

实施例 1: 在大气压下由甲基丙烯酸钾和 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷反应制备甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯

将 321 克的四氢噻吩砒, 0.08 克的 N, N'-二苯基-对-亚苯基二胺和 40 克的甲基丙烯酸钾导入装置有搅拌器(涡轮), 加热器, 及调节温度系统的 500cm³ 的玻璃反应器中, 在搅拌下, 将反应物在 210℃ 下加热, 且在反应器的底部以进气管在压力为大气压, 平均流量大约为 39 克/小时下连续地通入气态 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷 5 小时 30 分。接着, 在 15℃ 下浓缩气体“排出物”(“event”)以回收所形成的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯。

所回收的 82.6 克的浓缩物, 其中含有 50.8 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 且主要是和甲基丙烯酸钾混合。甲基丙烯酸钾的转化率为 99.9%, 相对于转化的甲基丙烯酸钾的选择率是 94%。所有的结果是以气相色谱法和电位测定法对反应介质和浓缩物进行分析而测得的。

实施例 2 至 4:

按表 1 所示的各种条件重复实施例 1 的步骤, 而得到的有关的转化率和选择率也列于表 1 中。

(表 1)

实施例	所采用的 四氢 噻吩砒 (g)	所采用的 甲基 丙烯酸 钾(g)	2-氯- 1,1,1- 三氟乙 烷的流 量(克/ 小时)	温 度 (℃)	反应时 间	稳定剂 的 量 (g)	甲基丙 烯 酸 2,2,2- 三氟乙 酯(g)	甲基丙 烯酸钾 的转化 率	相对于 甲基丙 烯酸钾 的选择 率
2	266	40	38	220	4 小时 15 分	0.08	52.4	99.9	96.9
3	323.5	50	49.4	250	2 小时 30 分	0.10	58	99.1	87.3
4*	323	50	53.4	210	4 小时 15 分	0.10	65.1	98.1	98

*相对于甲基丙烯酸钾，反应介质含有 2.5%(摩尔)的 18-冠-6-冠醚

实施例 5：在大气压下由乙酸钾和 2-氯-1,1,1-三氟乙烷制备乙酸 2,2,2-三氟乙基酯重复实施 1 的步骤，使用 290 克四氢噻吩砒和 39.3 克(0.401 摩尔)的乙酸钾取代甲基丙烯酸钾，并在 210℃，以 39.6 克/小时的流量导入 2-氯-1,1,1-三氟乙烷 6 小时 20 分。

回收 52.4 克，即 0.37 摩尔的 $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CF}_3$ ，相当于 99.5%的乙酸钾转化率和 92.5%的乙酸 2,2,2-三氟乙基酯选择率。

实施例 6：在大气压下由乙酸钠和 2-氯-1,1,1-三氟乙烷制备乙酸 2,2,2-三氟乙基酯重复实施例 5 的步骤，使用 290 克的四氢噻吩砒，和 16.4 克的(0.2 摩尔)乙酸钠，并在温度 210℃下以 40 克/小时流量导入 2-氯-1,1,1-三氟乙烷 4 小时。

回收 5.25 克，即 0.037 摩尔的 $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CF}_3$ ，乙酸钠的转化率为 21.5%，乙酸 2,2,2-三氟乙基酯的选择率为 86%。

实施例 7：在大气压下由苯甲酸钾和 2-氯-1,1,1-三氟乙烷制备苯甲酸三氟乙基酯用以上实施例的装置进行操作，装入 290 克的四氢

噻吩砒和 40 克 (0.25 摩尔) 的苯甲酸钾, 在温度 240°C 下以 40 克/小时的流量导入 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷 5 小时。回收 47.5 克 (0.233 摩尔) 的苯甲酸三氟乙酯, 苯甲酸钾的转化率为 99.7%, 选择率为 93.5%。

实施例 8 至 14: 在加压下由甲基丙烯酸钾和 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷制备甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯。

实施例 8:

将 39.5 克的甲基丙烯酸钾, 0.08 克的 N, N' -二苯基-对-亚苯基二胺和 164.2 克的四氢噻吩砒导入 500ml 的压热器中, 接着导入 76.2 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷, 然后导入氮气, 使反应器内的压力达到 5 巴。在温度 210°C 下加热反应介质 1 小时, 期间压力上升通过最大点 23 巴, 稳定压力为 18 巴。压热器回复至室温后, 其压力回复至大气压。以气相色谱法和电位测定法分析反应介质。

发现 0.89 克未反应的甲基丙烯酸钾, 即甲基丙烯酸钾的转化率为 97.7%, 和 45 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 相对于甲基丙烯酸钾的选择率为 86%。

实施例 9:

重复实施例 8 的步骤, 使用 99.5 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷和 34.9 克的甲基丙烯酸钾。

发现 0.97 克未反应的甲基丙烯酸钾, 即甲基丙烯酸钾的转化率为 97.2% 和 42.36 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 相对于对甲基丙烯酸钾的选择率为 92%。

实施例 10:

重复实施例 8 的步骤, 使用相同于实施例 1 所使用的成分, 但没有稳定剂 (N, N' -二苯基-对-亚苯基二胺)。

反应剂的使用量如下:

44.67 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷;

53.2 克的甲基丙烯酸钾。

发现 8.85 克未反应的甲基丙烯酸钾, 即 83.3% 的甲基丙烯酸钾转化率, 和 42.16 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 相对于甲基丙烯酸钾的选择率为 70.3%。

实施例 11:

重复实施例 8 的步骤, 便导入的氮气其起始压力达到 10 巴。

反应剂的使用量如下:

75.4 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷;

38.9 的甲基丙烯酸钾。

发现 0.14 克未反应的甲基丙烯酸钾, 即 99.7% 的甲基丙烯酸钾转化率, 和 46.9 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 相对于甲基丙烯酸钾的选择率为 89.1%。

实施例 12:

重复实施例 8 的步骤, 但以空气代替氮气。

反应剂的使用量如下:

76.5 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷;

39.9 克的甲基丙烯酸钾。

发现 9.9 克未反应的甲基丙烯酸钾, 即 75.2% 的甲基丙烯酸钾转化率, 和 33.1 克的甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯, 相对于甲基丙烯酸钾的选择率为 81.4%。

实施例 13:

重复实施例 8 的步骤, 而使用的操作条件如下:

温度: 200°C;

0.008 克的 N, N'-二苯基-对-亚苯基二胺;

为取得稳定压力的反应时间: 2 小时。

使用的成分为:

29.3 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷;

27 克的甲基丙烯酸钾。

反应后, 发现甲基丙烯酸钾的转化率为 74.3%, 甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯的选择率为 84.6%。

实施例 14:

重复实施例 13 的步骤, 使用以下的条件:

氮气的起始压力: 10 巴;

温度: 190°C;

为取得稳定压力的反应时间：2 小时。

使用的成分为：

29.6 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷；

27.3 克的甲基丙烯酸钾。

反应后，发现甲基丙烯酸钾的转化率为 56.4%，甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯的选择率为 74.2%。

实施例 15：在加压下由丙烯酸钾和 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷反应制备丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯将 35 克的丙烯酸钾和 0.1 克的 N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺及 167 克的四氢噻吩砒导入与实施例 1 相同的装置中。接著导入 77.14 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷，然后导入氮气使反应器的压力上升至 5 巴，且将反应介质加热至 210℃且维持在此温度 2 小时 30 分钟。

经分析，收集的丙烯酸钾为 7.45 克，即丙烯酸钾的转化率为 78.8%，及 23.9 克的丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯，相对于已转化的丙烯酸钾的选择率为 62%。

实施例 16：

重复实施例 15 的步骤，但没有 N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺，且使用的反应剂和用量如下：

47.85 克的丙烯酸钾；

45.4 克的 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷。

反应终止后，收集的丙烯酸钾为 14.5 克，即丙烯酸钾的转化率为 70%，及 21.2 克的丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯，相对于丙烯酸钾的选择率为 45.5%。