



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101861322 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 200880116551.7

(22) 申请日 2008.11.20

(30) 优先权数据

A200712916 2007.11.20 UA

A200812034 2008.10.10 UA

61/104,334 2008.10.10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.05.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/084107 2008.11.20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/067571 EN 2009.05.28

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕 X·孙

L·M·亚古波尔斯基

A·A·费拉托夫 V·N·博伊科

Y·L·亚古波尔斯基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07F 3/00(2006.01)

C07C 17/363(2006.01)

C07C 23/06(2006.01)

C07C 29/40(2006.01)

C07C 31/28(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

C07C 69/63(2006.01)

(56) 对比文件

US 7026520 B1, 2006.04.11, 说明书摘要.

FR 1496633, 1967.09.29, 实施例 3、6.

US 2007/0112227 A1, 2007.05.17, 实施例
B, 表 B1、B2.Tomoya Kitazume, et al.. A remarkably
simple route to perfluoroalkylated olefins
and perfluoroalkanoic acids. 《J. Org.
Chem》. 1988, 第 53 卷 (第 10 期), 2350-2352.paleta olerich, et al.. Synthesis
of 《perfluoroallylchloride》 and some
chlorofluoropenes. 《Bulletin de la societe
chimique de france》. 1986, (第 6 期), 920-924.

审查员 邱晓伟

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

氢氟链烷醇和氢氟烯烃的合成

(57) 摘要

本文描述了制备 $R_fCFC1CHROH$ 结构的氢氟链烷醇的方法, 所述方法包括在反应溶剂中使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br、和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物, 中和所述氢氟醇金属盐以产生氢氟链烷醇, 并且回收所述氢氟链烷醇。本文还描述了由 R_fCFX_2 结构 (其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I) 的卤代氟烃制备 $R_fCF=CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法, 所述方法包括 (1) 使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br、和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物, 并且将所述氢氟醇金属盐还原性脱羟基卤以产生氢氟烯烃, 或 (2) 在反应溶

剂中使 $R_fCFC1CHROH$ 结构的氢氟链烷醇或其中 M 为 +2 氧化态的活性金属的 $R_fCFC1CHROMX$ 结构的氢氟醇盐与羧酸酐和活性金属反应以形成氢氟烯烃, 并且分离所述氢氟烯烃。具体地讲, 可用该方法制备 2,3,3,3-四氟-1-丙烯。还描述了式 $R_fCFC1CHROC(=O)R'$ 的化合物。

1. 制备 $R_fCFXCHROH$ 结构的氢氟链烷醇的方法, 所述方法包括在反应溶剂中在 $30^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 的温度下使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br、和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物, 并且中和所述氢氟醇金属盐以产生氢氟链烷醇, 其中 R_f 选自全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基和全氟异丁基, R 选自 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H, 并且所述活性金属选自镁屑、活性锌粉、铝、以及任何下列金属的粉末: 镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜、钨。

2. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括回收所述氢氟链烷醇。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述醛选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和异丁醛。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述方法还包括除了所述活性金属以外, 还加入锌盐。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应溶剂选自烷基直链胺或环胺、二烷基直链胺或环胺、和三烷基直链胺或环胺、吡啶、烷基取代的吡啶、二甲基甲酰胺、吡嗪或嘧啶、以及它们的混合物。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述烷基环胺为 N- 甲基吡咯烷或 N- 甲基哌啶。

7. 制备 $R_fCF = CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法, 所述方法包括在反应溶剂中在 $30^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 的温度下使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br、和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物, 并且在第二步中将所述氢氟醇金属盐还原性脱羟基卤以产生氢氟烯烃, 其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, 所述氢氟烯烃的 R 基团选自 H、 CH_3 和 C_2H_5 , 并且所述活性金属选自镁屑、活性锌粉、铝、以及任何下列金属的粉末: 镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜、钨。

8. 权利要求 7 的方法, 所述方法还包括分离所述氢氟烯烃产物。

9. 权利要求 7 的方法, 其中所述醛选自甲醛、乙醛和丙醛。

10. 权利要求 9 的方法, 当所述醛为甲醛时, 所述方法还包括在卤代氟烃与醛和活性金属的反应中加入季铵盐。

11. 权利要求 7 的方法, 其中所述还原性脱羟基卤反应包括使所述氢氟醇金属盐与羧酸酐和活性金属反应, 所述活性金属与权利要求 7 中的所述活性金属相同或不同。

12. 权利要求 7 的方法, 其中所述还原性脱羟基卤反应包括中和所述氢氟醇金属盐以产生氢氟链烷醇; 使脱水剂与所述氢氟链烷醇混合, 由此形成气体混合物; 并且使催化剂与所述气体混合物接触, 由此形成所述氢氟烯烃。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述脱水剂为至少一种气体, 所述气体选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、醇、醛和一氧化碳。

14. 权利要求 12 的方法, 其中所述催化剂为过渡金属, 所述过渡金属选自镍、钯和铂。

15. 具有下式的化合物:



其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, R 为 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H, X 选自 Cl、Br 和 I, 并且 R' 选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 和 H。

16. 权利要求 15 的化合物, 其中 R_f 选自 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 和 $CF_3CF(CF_3)CF_2-$ 。

17. 制备 $R_fCF = CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法, 所述方法包括在反应溶剂中使

$R_fCFXCHROH$ 结构的氢氟链烷醇或其中 M 为 +2 氧化态的活性金属的 $R_fCFXCHROMX$ 结构的氢氟醇盐与羧酸酐和活性金属反应以形成氢氟烯烃, 其中 R_f 选自全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基和全氟异丁基, X 选自 Cl、Br 和 I, R 选自 H、 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、和 $i-C_3H_7$, 并且所述活性金属选自镁屑、活性锌粉、以及任何下列金属的粉末: 镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述羧酸酐选自乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐和甲酸酐。

19. 制备氢氟酯的方法, 所述方法包括在反应溶剂中在 $30^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 的温度下使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br、和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物, 接着使所述氢氟醇金属盐与羧酸酐反应以制得式 $R_fCFXCHROC(=O)R'$ 的酯, 其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, R 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 , R' 选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 和 H, 并且所述活性金属选自镁屑、活性锌粉、铝、以及任何下列金属的粉末: 镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜、铟。

氢氟链烷醇和氢氟烯烃的合成

[0001] 发明背景

[0002] 公开领域

[0003] 总体来讲,本公开涉及制备氢氟链烷醇的方法和制备氢氟烯烃的方法,并且具体地讲涉及由氢氟链烷醇和氢氟链烷醇酯制备 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯的方法。

背景技术

[0004] 制冷业在过去几十年内一直在努力探寻“蒙特利尔议定书”规定逐步淘汰的臭氧消耗型氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC) 的替代性制冷剂。对大多数冷冻剂产商而言,解决方案一直是氢氟烃 (HFC) 冷冻剂的商品化。然而由于与全球变暖相关的关注, HFC 现已被限制。

[0005] 一直需要新型并且更佳的制备卤代烃的方法,所述卤代烃可用作制冷剂或用于其它应用中,举例来说例如泡沫膨胀剂、气溶胶推进剂、阻燃剂或灭火剂、溶剂和消毒剂。

发明内容

[0006] 本发明提供了氢氟链烷醇和氢氟烯烃的制备方法。本文描述了制备 R_fCFXCH_2OH 结构的氢氟链烷醇的方法,所述方法包括在反应溶剂中使 R_fCFX_2 结构 (其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I) 的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物,中和所述氢氟醇金属盐以产生氢氟链烷醇,并且任选回收所述氢氟链烷醇。

[0007] 本文还描述了由其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃制备氢氟烯烃的方法,所述方法包括使其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I 的 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成包含氢氟醇金属盐的反应产物,并且使所述氢氟醇金属盐还原性脱羟基卤 (dehydroxyhalogenating) 以产生氢氟烯烃,并且任选回收所述氢氟烯烃。在一个实施方案中,所述还原性脱羟基卤反应包括使氢氟醇金属盐与羧酸酐和活性金属反应以形成氢氟烯烃。在另一个实施方案中,所述还原性脱羟基卤反应包括将所述氢氟醇金属盐中和以产生氢氟链烷醇,使脱水剂与所述氢氟链烷醇混合,由此形成气体混合物,并且使催化剂与所述气体混合物接触,由此形成氢氟烯烃。

[0008] 本文还描述了制备 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯的方法。所述方法包括制备如上所述的氢氟烯烃的步骤,其中 R_f 为 CF_3 。

[0009] 本文还公开了式 $R_fCFXCH_2OC(=O)R$ 的新型氢氟链烷醇酯,和式环 $-(CF(R_f)CH_2CF(R_f)CH_2)-$ 的新型氢氟烃,其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, R 为 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H, X 选自 Cl、Br 和 I, 并且 R' 选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 和 H。

[0010] 本文还公开了制备 $R_fCF=CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法,所述方法包括在反应溶剂中使 R_fCFXCH_2OH 结构的氢氟链烷醇或 R_fCFXCH_2OM 结构 (其中 M 为 +2 氧化态的活性金属,并且其中 X 选自 Cl、Br 和 I) 的氢氟醇盐与羧酸酐和活性金属反应以形成氢氟烯烃,并且分离出所述氢氟烯烃。

[0011] 本文还公开了具有式 $R_fCFXCHRO-Zn-X$ 的化合物, 其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, X 选自 Cl、Br 和 I, 并且 R 为 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H。

[0012] 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。

[0013] 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。

[0014] 发明详述

[0015] 在提出下述实施方案详情之前, 先定义或阐明一些术语。

[0016] 如本文所用, 甲醛是指具有 $H_2C=O$ 结构的化合物, 还已知其可以环状三聚体 1, 3, 5- 三氧杂环己烷形式存在, 并且还可为多聚甲醛或聚甲醛形式。

[0017] 如本文所用, 活性金属是指活性金属, 诸如镁屑、活性锌粉、铝, 以及下列任何金属的粉末: 镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜、锌和铟, 以及锌 (I I) 盐。镁屑是镁碎片, 其被切割以获得具有更高表面积并且一般具有少量表面氧化物 (其降低了活性) 的小碎片。镁、钙、钛、铁、钴、镍、铜、锌和铟的活性金属粉末为 Rieke 金属, 其由可制得高表面积金属粉末的特殊方法制得, 所述金属粉末在反应中非常活泼, 诸如本发明的那些。不受任何具体理论的束缚, Rieke 金属由于它们具有高表面积并且没有钝化表面氧化物, 因此被认为是高度活性的。

[0018] 如本文所用, 脱水剂是包含至少一种气体的气体或气体混合物, 所述气体选自: 甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、醇、醛和一氧化碳。如本文所用, 天然气是指含有甲烷作为主要组分, 而且包含一定量乙烷、丁烷、丙烷、二氧化碳、氮气的气体混合物。

[0019] 如本文所用, 脱羟基卤 (dehydroxyhalogenating) 是指从氢氟链烷醇的邻近碳原子上去除一个羟基和一个卤素原子以形成氢氟烯烃, 所述卤素原子选自 Cl、Br 和 I。

[0020] 在一个实施方案中, 制备式 $R_fCFXCHROH$ 的氢氟链烷醇如 1, 1, 1, 2- 四氟 -2- 氯丙醇, 其为可转化成 2, 3, 3, 3- 四氟 -1- 丙烯 (HFC-1234yf) 的中间体。在一个实施方案中, R 选自 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H。在一个实施方案中, R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基。在另一个实施方案中, R_f 分别选自全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基和全氟异丁基, 即分别为 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、和 $CF_3CF(CF_3)CF_2-$ 。在一个实施方案中, R_f 为 CF_3 并且 R 为 H。在一个实施方案中, X 选自 Cl、Br 和 I。在另一个实施方案中, X 为 Cl。

[0021] 在一个实施方案中, 式 R_fCFX_2 (其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I) 的卤代氟烃在反应溶剂中与醛和活性金属反应以生成氢氟醇金属盐。在一个实施方案中, 将所述氢氟醇金属盐中和以获得氢氟链烷醇, 可将所述氢氟链烷醇分离出来。在一些实施方案中, 所述中和包括用有机溶剂稀释, 并且与酸的稀释水溶液反应, 包括但不限于稀盐酸水溶液或稀硫酸水溶液。在一些实施方案中, 在将有机溶剂相与水相分离后, 用盐水溶液进一步洗涤所述有机溶剂相。然后干燥有机溶剂相, 并且通过蒸发或蒸馏除去溶剂, 获得氢氟烷醇产物。在其它实施方案中, 如下文所述, 可不中和而将氢氟醇金属盐用于其它反应中以获得氢氟烯烃。在一个实施方案中, 所述卤代氟烃为 1, 1- 二氯四氟乙烷, 并且所述氢氟链烷醇为 2- 氯 -2, 3, 3, 3- 四氟 -1- 丙醇。

[0022] 式 R_fCFX_2 (其中每个 X 独立地选自 Cl、Br 和 I) 的卤代氟烃可通过相应氢氟烃

R_fCFH_2 的卤化反应制得。例如在其中 R_f 为 CF_3 并且 X 为 Cl 的一个实施方案中,将 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a) 氯化以制备 1,1,1,2- 四氟-2,2- 二氯乙烷 (CFC-114a)。

[0023] 在一些实施方案中,除了活性金属以外,还可将锌盐加入到包含卤代氟烃反应物的混合物中。适宜的锌盐包括乙酸锌、溴化锌、氯化锌、柠檬酸锌、硫酸锌,以及它们的混合物。在一个实施方案中,锌盐为乙酸锌。在一个实施方案中,锌盐的加入量为 0.1 至 1.0 摩尔每摩尔卤代氟烃。在另一个实施方案中,锌盐的加入量为 0.25 至 0.7 摩尔每摩尔卤代氟烃。在另一个实施方案中,锌盐的加入量为 0.5 至 0.6 摩尔每摩尔卤代氟烃。

[0024] 在一个实施方案中,所述醛选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和异丁醛。在一个实施方案中,活性金属与卤代氟烃的摩尔比为约 1 : 1。在另一个实施方案中,活性金属与卤代氟烃的摩尔比为约 2 : 1。在另一个实施方案中,活性金属与卤代氟烃的摩尔比为约 2.5 : 1。在一个实施方案中,醛与卤代氟烃的摩尔比为约 1 : 1。在另一个实施方案中,醛与卤代氟烃的摩尔比为约 2 : 1。在另一个实施方案中,醛与卤代氟烃的摩尔比为约 3 : 1。

[0025] 在其中使用多聚甲醛多聚甲醛作为醛的一些实施方案中,将季铵盐加入到所述反应中。在一个实施方案中,所述季铵盐为二烷基二甲基乙酸铵。不受任何具体理论的束缚,据信此类季铵盐可促使多聚甲醛分解成甲醛。在一些实施方案中,季铵盐的加入量按多聚甲醛的重量计为约 1% 至约 20%。在其它实施方案中,季铵盐的加入量按多聚甲醛的重量计为约 5% 至约 10%。

[0026] 卤代氟烃与醛和活性金属的反应在反应溶剂中进行。在一个实施方案中,所述反应溶剂选自烷基直链胺或环胺、二烷基直链胺或环胺、和三烷基直链胺或环胺、N- 甲基吡咯烷、N- 甲基哌啶、亚砷、醚、吡啶或烷基取代的吡啶、吡嗪或嘧啶、烷基腈和芳腈、六甲基磷酸酰胺、醇、酯、以及它们的混合物。在一个实施方案中,醇溶剂为甲醇。在一个实施方案中,酯溶剂为甲酸甲酯。在一个实施方案中,亚砷溶剂为二甲基亚砷。在一个实施方案中,烷基腈溶剂为乙腈。在一个实施方案中,芳腈溶剂为苯甲腈。在另一个实施方案中,所述反应溶剂选自三烷基胺、N- 甲基吡咯烷、N- 甲基哌啶、吡啶、烷基取代的吡啶、二甲基甲酰胺、吡嗪或嘧啶、以及它们的混合物。在另一个实施方案中,所述反应溶剂选自二甲基甲酰胺、四氢呋喃、吡啶、二甲基乙酰胺、1,4- 二氧杂环己烷、N- 甲基吡咯烷酮、乙醚,以及它们的混合物。在另一个实施方案中,所述反应溶剂为吡啶或烷基取代的吡啶、或它们的混合物。在另一个实施方案中,所述反应溶剂为吡啶或烷基取代的吡啶与二甲基甲酰胺的混合物。

[0027] 在一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应中所含的水量小于 1000ppm。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应中所含的水量为约 500ppm。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应中所含的水量为约 100 至约 300ppm。

[0028] 在一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应在约 30°C 至约 100°C 的温度下进行。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应在约 50°C 至约 80°C 的温度下进行。在一个实施方案中,所述反应进行约 3 至约 10 小时。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应进行约 4 至约 8 小时。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应进行约 4 至约 6 小时。

[0029] 在一个实施方案中,反应前用反应溶剂将醛预处理一段时间。在一个实施方案中,在与卤代氟烃和活性金属反应前,使多聚甲醛于 60°C 下在吡啶中预处理 4 小时。在一个实施方案中,预处理进行 2 小时。在另一个实施方案中,预处理进行 6 小时。在另一个实施方

案中,无预处理,并且在将所有反应物和反应溶剂相继加入到反应容器后,开始反应。

[0030] 在一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应在密闭器皿或其它反应器中进行。在一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应在自生压力下进行。在另一个实施方案中,卤代氟烃与醛和活性金属反应在配备适宜冷凝器以防止未反应的卤代氟烃逸出的敞开容器或反应器中进行。

[0031] 根据本发明的另一个方面,提供了制备 $R_fCF = CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法。该方法包括使 R_fCFX_2 结构的卤代氟烃与醛和活性金属反应以生成氢氟醇金属盐,在第二步中将所述反应产物还原性脱羟基卤以产生氢氟烯烃,然后分离出所述氢氟烯烃。

[0032] 在一个实施方案中, R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基。在一个特定实施方案中, R_f 为 CF_3 并且 R 为 H。

[0033] 在一个实施方案中,制备氢氟烯烃的方法包括将所述反应产物中和以获得氢氟链烷醇;使脱水剂与所述氢氟链烷醇混合,由此形成气体混合物;并且使催化剂与所述气体混合物接触,由此形成所述氢氟烯烃。

[0034] 在一个实施方案中,通过用溶剂、冰和酸水溶液的混合物稀释氯氟烷烃、醛和活性金属的反应产物混合物,来中和所述反应产物。在一个实施方案中,所述溶剂可以是任何常用的有机溶剂,如乙醚。在一个实施方案中,酸的水溶液为常见无机酸的水溶液,如盐酸。在将所得混合物搅拌一段时间后,将包含有机溶剂的层分离出来。在一个实施方案中,可随后用酸的稀释水溶液洗涤所述有机溶剂层,接着用盐水溶液洗涤。然后干燥有机层。在一些实施方案中,通过将有机层在无水盐如无水硫酸镁或无水硫酸钠上搅拌来实施干燥。在一些实施方案中,接着将有机溶剂蒸发以产生氢氟链烷醇。

[0035] 在该实施方案中,所述氢氟链烷醇为选自下列的至少一种:具有通式 $R_f'CH_2OH$ 的氟代链烷醇,其中 R_f' 选自: CF_3CFC1- 、 CF_3CF_2CFC1- 、 $CF_3CF_2CF_2CFC1-$ 、和 $CF_3CF_2CF_2CF_2CFC1-$ 。在一个实施方案中,所述氢氟链烷醇为 2,3,3,3-四氟-2-氯-1-丙醇。

[0036] 在一个实施方案中,所述催化剂为至少一种过渡金属。所述金属选自:镍(Ni)、钯(Pd)、和铂(Pt)。在一个实施方案中,所述催化剂为负载型催化剂,其包含过渡金属和载体材料。所述载体材料为至少一种选自活性炭和 γ -氧化铝的物质。

[0037] 脱水剂为至少一种气体,所述气体选自:甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、醇、醛和一氧化碳。

[0038] 混合步骤在范围介于约 65°C 至 80°C 之间的温度下进行。

[0039] 所述方法还包括在接触步骤之前预处理所述气体混合物。预热可在范围介于约 250°C 至约 450°C 之间的温度下进行。

[0040] 接触步骤优选在范围介于约 400°C 至约 700°C 之间的温度下进行。接触步骤还优选进行约 20 至约 25 秒。

[0041] 所述方法还包括将包含于所述氢氟烯烃产物中的任何残留 HF 中和的步骤,其中通过使氢氟烯烃产物通过 KOH 溶液来中和所述 HF。

[0042] 氢氟烯烃产物包含至少一种选自下列的氢氟烯烃:2,3,3,3-四氟-1-丙烯或选自由下式表示的化合物的任何氢氟烯烃: $R_fCF = CH_2$,其中 R_f 选自: CF_3 、 CF_3CF_2 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、和 $CF_3CF(CF_3)CF_2-$ 。

[0043] 所述气体混合物还可包含至少一种稀释性惰性气体,所述惰性气体选自:氮气、氦

气和氩气。

[0044] 氢氟链烷醇至氢氟烯烃的转化率在约 50% 至约 100% 的范围内。氢氟链烷醇至氢氟烯烃的选择率在约 29% 至约 100% 的范围内。

[0045] 接触步骤期间的压力在约 1 至约 100psig 的范围内。

[0046] 根据本发明, 还提供了制备 $R_fCF = CHR$ 结构的氢氟烯烃的方法, 所述方法包括在反应溶剂中使 $R_fCFXCHROH$ 结构的氢氟链烷醇或 $R_fCFXCHROMX$ 结构 (其中 M 为 +2 氧化态的活性金属) 的氢氟醇盐与羧酸酐和活性金属反应以生成氢氟烯烃, 并且分离所述氢氟烯烃。

[0047] 在另一个实施方案中, 所述还原性脱羟基卤反应包括使氢氟醇金属盐与羧酸酐和活性金属反应。在该实施方案中, $R_fCF = CHR$ 结构的氢氟烯烃可如下制得: 在反应溶剂中使 $R_fCFXCHROH$ 结构的氢氟链烷醇或 $R_fCFXCHROMX$ 结构 (其中 M 为 +2 氧化态的活性金属) 的氢氟醇盐与羧酸酐和活性金属反应以形成氢氟烯烃, 并且任选分离所述氢氟烯烃。在该实施方案中, $R_fCFXCHROH$ 结构的氢氟链烷醇或 $R_fCFXCHROMX$ 结构 (其中 M 为 +2 氧化态的活性金属) 的氢氟醇盐首先与羧酸酐反应以形成如下所述的酯。该酯接着与活性金属反应形成氢氟烯烃。在该方法中, R_f 选自全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基和全氟异丁基, X 选自 Cl、Br 和 I, 并且 R 选自 H、 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、和 $i-C_3H_7$, 并且具体地讲 R_f 为 CF_3 , X 为 Cl 并且 R 为 H。在该方法中, 羧酸酐选自乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐和甲酸酐。所述活性金属粉末如上所述。在该方法的一些实施方案中, 无需将卤代氟烃与活性金属和醛的反应获得的产物混合物中和, 即可进行还原性脱羟基卤反应。在其它实施方案中, 还原性脱羟基卤反应可在首先分离出氢氟链烷醇, 接着使其与羧酸酐和活性金属反应后进行。在一些实施方案中, 可无需分离出酯而进行还原性脱羟基卤反应。在其它实施方案中, 可在酯与溶剂和金属盐分离时进行还原性脱羟基卤反应, 接着与活性金属反应。

[0048] 在一些实施方案中, 还原性脱羟基卤反应产物还包含式环 $-(CF(R_f)CHRCF(R_f)CHR-)$ 的取代环丁烷, 其中 R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基, 并且 R 为 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H。在一个特定实施方案中, R_f 为 CF_3 并且 R 为 H。

[0049] 在一个实施方案中, 所述羧酸酐选自乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐和甲酸酐。在另一个实施方案中, 羧酸酐为乙酸酐。在一个实施方案中, 羧酸酐与氢氟链烷醇的摩尔比为约 1 : 1 至约 2 : 1。在另一个实施方案中, 羧酸酐与氢氟链烷醇的摩尔比为约 1.4 : 1 至约 1.8 : 1。在一个实施方案中, 活性金属与氢氟链烷醇的摩尔比为约 1 : 1。在另一个实施方案中, 活性金属与氢氟链烷醇的摩尔比为约 2 : 1。在另一个实施方案中, 活性金属与氢氟链烷醇的摩尔比为约 2.5 : 1。氢氟醇金属盐与羧酸酐间的反应产生式 $R_fCFXCHROC(=O)R$ 的酯, 其中 R_f 如上所述, R 如上所述, X 如上所述, 并且 R' 为上述羧酸酐的残基, 并且选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 和 H。在一个实施方案中, R_f 为 CF_3 , R 为 H, X 为 Cl, 并且 R' 为 CH_3 。

[0050] 在一个实施方案中, 还原性脱羟基脱氯反应在反应溶剂中进行, 所述溶剂与其中实施卤代氟烃与活性金属和醛反应的溶剂相同。在另一个实施方案中, 还原性脱羟基脱氯反应在反应溶剂中进行, 所述溶剂与其中实施卤代氟烃与活性金属和醛反应的溶剂不同。在另一个实施方案中, 还原性脱羟基脱氯反应在吡啶或烷基取代的吡啶与二甲基甲酰胺的混合物中进行。

[0051] 在一个实施方案中,氢氟链烷醇的酯化产物为具有下式的化合物: $R_fCFXCHROC(=O)R'$,其中 R_f 为具有1至4个碳原子的全氟烷基, R 为 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ 或 H , X 选自 Cl 、 Br 和 I ,并且 R' 选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 和 H 。

[0052] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或它们的任何其他变型均旨在覆盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、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工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非另外特别说明,“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)。

[0053] 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。

[0054] 元素周期表中与栏相对应的族号采用“新符号”协定,可见于“CRC Handbook of Chemistry and Physics”第81版(2000至2001)。

[0055] 本文所使用的所有科技术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义,除非另行定义。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,则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证性的,并且不旨在进行限制。

实施例

[0056] 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。

[0057] 实施例 1

[0058] 实施例1示出了由1,1,1,2-四氟-2,2-二氯乙烷制备2-氯-3,3,3-三氟丙醇的方法。

[0059] 在 N_2 下向400mL Hastelloy C振荡管中加入32.8g(0.5mol)活性锌粉、12g(0.5mol)多聚甲醛和180mL无水DMF。将所述管冷却至 $-15^{\circ}C$,并且加入64.4g(0.2mol)1,1-二氯四氟乙烷。然后在 $50^{\circ}C$ 下将反应混合物搅拌6小时。反应的气相色谱分析结果总结于表1中。在反应混合物冷却至室温后,在搅拌下将其倒入到200mL的冰、10% HCl水溶液和200mL乙醚的混合物中。在另外搅拌30min后,分离出有机层,并且用100mL 2% HCl水溶液洗涤,然后用100mL盐水洗涤。在用 $MgSO_4$ 将其干燥后,真空除去乙醚,获得13.36g产物(收率8%)。

[0060] 表 1

[0061]

组分	GC 面积百分比 (%)
2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇	7.076
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	8.18
甲醇	.335
DMF	83.9

[0062] 实施例 2

[0063] 实施例 2 示出了 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇至 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯的转化。

[0064] 在 N₂ 下向 400mL Hastelloy C 振荡管中加入 26g (0.4mol) 活性锌粉、33.3g (0.2mol) 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇、30.6g (0.3mol) 乙酸酐和 180mL 无水 DMF。然后在 50℃ 下将反应混合物搅拌 6 小时。在反应混合物冷却至室温后,将产物收集于用干冰冷冻的冷阱中,获得 18.1g 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0065] 实施例 3

[0066] 实施例 3 示出了由 1,1,1,2- 四氟 -2,2- 二氯乙烷合成 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯的方法。

[0067] 在 N₂ 下向 400mL Hastelloy C 振荡管中加入 20g (0.315mol) 活性锌粉、7.5g (0.25mol) 多聚甲醛和 130mL 无水 DMF。将所述管冷却至 -15℃,并且加入 43g (0.25mol) 1,1- 二氯四氟乙烷。然后在 60℃ 下将反应混合物搅拌 6 小时。在反应混合物冷却至室温后,将 30g (0.46mol) 活性锌粉和 50g (0.5mol) 乙酸酐加入到反应器中。在 50℃ 下将反应混合物搅拌 6 小时,然后冷却至室温。由 GC-MS 分析气相和液相。结果总结于表 2 中。

[0068] 表 2

[0069]

组分 (液相)	GC 面积百分比 (%)
2,3,3,3- 四氟丙烯	5.50
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	16.93
3,4,4,4- 四氟 -2- 丁酮	3.7
乙酰氟	4.57
乙酸甲酯	4.72
乙酸	52.7
乙酸酐	4.88

[0070]

组分 (气相)	GC 面积百分比 (%)
2,3,3,3- 四氟丙烯	83.42
四氟乙烯	0.75
1,1- 二氟乙烯	0.28
三氟乙烯	1.69
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	11.62

[0071] 实施例 4

[0072] 实施例 4 示出了在吡啶中合成 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$) 的方法。

[0073] 在 N_2 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.24g(0.034mol) 活性锌粉、1.24g(0.041mol) 多聚甲醛和 30mL 无水吡啶。将所述管冷却至 -15°C , 并且加入 5g(0.029mol) 1,1- 二氯四氟乙烷。然后在 50°C 下将反应混合物搅拌 8 小时。在反应结束时, 反应器压力从 25psig 降至 8psig。在反应混合物冷却至室温后, 用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析, 用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 3 中。

[0074] 表 3

[0075]

组分	GC-MS 面积百分比 (%)
2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇	8.586
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	2.887
甲酸甲酯	0.420
氯三氟乙烯	0.637
三氟乙烯	.0140
甲醇	0.135
吡啶	87.194

[0076] 实施例 5

[0077] 实施例 5 示出了在二甲基乙酰胺中合成 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$) 的方法。

[0078] 在 N_2 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.23g(0.034mol) 活性锌粉、1.21g(0.040mol) 多聚甲醛和 30mL 无水二甲基乙酰胺。将所述管冷却至 -15°C , 并且加入 5.2g(0.030mol) 1,1- 二氯四氟乙烷。然后在 60°C 下将反应混合物搅拌 4.5 小时。反应结束时, 反应器压力从 30psig 降至 9psig。在反应混合物冷却至室温后, 用 GC-MS 对其分析。

为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 4 中。

[0079] 表 4

[0080]

组分	GC-MS 面积百分比 (%)
2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇	5.750
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	2.181
甲酸甲酯	0.181
氯三氟乙烯	2.634
三氟乙烯	0.029
二甲基乙酰胺	88.463

[0081] 实施例 6

[0082] 实施例 6 示出了预处理甲醛,在吡啶中合成 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙醇 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 的方法。

[0083] 在 N_2 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 1.82g (0.06mol) 多聚甲醛和 30mL 无水吡啶。将所述管加热至最高 60°C ,并且在 60°C 下搅拌 4 小时。然后将其冷却至室温,并且加入 2.24g (0.034mol) 活性锌粉。在用 N_2 吹扫 15 分钟后,将所述管冷却至 -15°C ,并且加入 5g (0.029mol) 1,1- 二氯四氟乙烷。然后在 50°C 下将反应混合物搅拌 8 小时。反应结束时,反应器压力从 25psig 降至 9psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 5 中。114a 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (作为 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 来分析) 的选择性增至 78.7%。

[0084] 表 5 (液相)

[0085]

组分	GC-MS 面积百分比 (%)
2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇	12.06
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	3.07
甲酸甲酯	1.02
甲醇	0.102
三氟乙烯	0.18
吡啶	83.55

[0086] 实施例 7

[0087] 实施例 7 示出了用乙酸酐酯化 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇, 制得乙酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯的方法。

[0088] 向 80mL Fisher Porter 管中加入 2g (0.012mol) $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ (其包含约 15% 的乙醚)、1.35g (0.0132) 乙酸酐和 0.25g 浓硫酸。将所述混合物在 60℃ 下搅拌 6 小时。在反应混合物冷却至室温后, 用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 6 中。这些结果表明, 大于 99% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 已转化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 。

[0089] 表 6

[0090]

组分	GC-MS 面积百分比 (%)
乙酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯	72.55
2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇	0.198
乙酸乙酯	3.12
乙酸	17.24
乙醚	6.19

[0091] 实施例 8

[0092] 实施例 8 示出了 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 的直接酯化反应。

[0093] 在室温下真空蒸馏 10mL 包含约 14% $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的吡啶溶液, 以除去大部分吡啶。然后将 2.0g 乙酸酐和 1mL DMF 加入到所得固体中。将混合物在 60℃ 下搅拌 7 小时。在反应混合物冷却至室温后, 用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 7 中。

[0094] 表 7

[0095]

组分	GC-MS 面积百分比 (%)
乙酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯	71.8
甲酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯	2.01
2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇	0.115
乙酸酐	2.61
乙酸	2.58
DMF/ 吡啶 (溶剂)	13.22

[0096] 实施例 9

[0097] 实施例 9 示出了 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 至 2,3,3,3- 四氟丙烯的转化。

[0098] 将得自上文实施例 8 的反应混合物与 1g Na_2CO_3 一起搅拌,以除去在酯化步骤中生成的酸。然后加入 3mol DMF 和 1.3g Zn。在 80mL Fisher Porter 管中,在搅拌下使反应在 50℃ 下进行 2 小时,并且在 60℃ 下再进行 2 小时。反应器压力从 0psig 升至 13psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 8 中。在反应器的液相中, $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 不可检出。此结果表明,在上述条件下 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 已定量转化成 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0099] 表 8

[0100]

组分 (蒸汽相)	GC-MS 面积百分比 (%)
2,3,3,3- 四氟丙烯	94.48
2,3,3,3- 四氟-2- 氯丙醇	0.115
乙酸酐	1.62
乙酸甲酯	0.815
DMF	1.05
吡啶	2.05
(液相)	
2,3,3,3- 四氟丙烯	1.61
乙酸酐	1.45
乙酸甲酯	0.61
DMF	86.24
吡啶	9.98

[0101] 实施例 10

[0102] 实施例 10 示出,在二甲基甲酰胺和吡啶的混合溶剂中,1,1- 二氯四氟乙烷与多聚甲醛反应制得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 。

[0103] 在 N_2 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.2g Zn(0.037mol)、0.3g 乙酸锌(0.0016mol)、2g(0.067mol) 多聚甲醛、15g 无水吡啶和 15g 二甲基甲酰胺。在用 N_2 吹扫 15 分钟后,将所述管冷却至 -15℃,并且加入 5g(0.029mol) 1,1- 二氯四氟乙烷。然后在 50℃ 下将反应混合物搅拌 2 小时。在反应结束时,反应器压力从 25psig 降至 5psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。数据以 GC-MS 面积百分比形式报导。根据 GC-MS 分析,114a 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (按 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 分析) 的选择率为 83%。

[0104] 表 9 (液相)

[0105]

三氟乙烯	乙酸	甲酸甲酯	乙酸甲酯	2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	2,3,3,3-四氟丙烯	2,3,3,3-四氯-2-氯丙醇	乙酸2,3,3,3-四氯-2-氯丙酯
0.18%	3.1%	0.24%	0.68%	5.18%	4.61%	80.1%	3.744%

[0106] 实施例 11

[0107] 实施例 11 示出了在溶剂混合物中用乙酸酐将 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 直接酯化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 的方法。

[0108] 将过量的 Zn 从得自实施例 10 的反应混合物中滤除,然后加入到 80mL Fisher Porter 管中。还将 4.4g 乙酸酐 (0.043mol) 加入到所述反应器中。将混合物在 60℃ 下搅拌 6 小时。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 10 中。溶剂 DMF、吡啶和乙酸酐排除在积分之外。此结果表明,在上述条件下大于 94% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 已转化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 。

[0109] 表 10

[0110] 液相

[0111]

三氟乙烯	2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮	乙基甲基醚	乙酸甲酯	乙酸2-氯-2,3,3,3-四氯丙酯	未知
0.477%	5.97%	2.57%	0.83%	0.92%	85.3%	2.46%

[0112] 实施例 12

[0113] 实施例 12 示出了在 3 : 1 的吡啶 :DMF 溶剂中由 1,1,1,2-四氯-2,2-二氯乙烷合成 2,3,3,3-四氯-1-丙烯的方法。

[0114] 在 N_2 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.1g Zn (0.032)、0.3g 乙酸锌 (0.0016mol)、2g (0.067mol) 多聚甲醛、30g 无水吡啶。在用 N_2 吹扫 15 分钟后,将所述管冷却至 -15℃,并且加入 5g (0.029mol) 1,1-二氯四氯乙烷。然后在 50℃ 下将反应混合物搅拌 3 小时。反应结束时,反应器压力从 25psig 降至 5.5psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。将溶剂吡啶排除在积分之外。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 11 中。根据 GC-MS 分析,1,1-二氯四氯乙烷至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (按 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 分析) 的选择率为 81%。

[0115] 然后将过量的 Zn 从反应混合物中滤除,然后将其加入到 80mL Fisher Porter 管中。还将 10mL 无水 DMF 和 3.5g 乙酸酐 (0.034mol) 加入到反应器中。将混合物在 60℃ 下搅拌 4 小时。在将反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 12 中。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。此结果表明,大于 98% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 已被转化,并且转化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 和 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ 的选择率为 89%。

[0116] 使 10mL 上述反应混合物保留在 80mL Fisher Porter 管中,还加入活性锌粉 (1g, 0.015mol)。在 80mL Fisher Porter 管中,在搅拌下使反应在 60℃ 下进行 4 小时。反应器压力从 6psig 升至 15.5psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报导。蒸汽相结果列于表 13 中,并且液相结果报导于表 14 中 (溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外)。在反应器的液相中, $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 不可检出。分析表明,

至 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯的选择率为约 94%, 并且至 1,3- 双三氟甲基 -1,3- 二氟环丁烷 ($C_6H_4F_8$) 的选择率为约 5%。

[0117] 表 11

[0118]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
三氟乙烯	1.93
三氟乙醛	1.05
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	12.77
1,1- 二氯 -1,2,2,2- 四氟乙烷	0.378
2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇	74.68
乙酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯	1.648
未知物	6.39

[0119] 表 12

[0120]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
三氟乙烯	0.68
2,3,3,3- 四氟丙烯	0.04
2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷	8.74
1,1- 二氯 -1,2,2,2- 四氟乙烷	1.03
3- 氯 -3,4,4,4- 四氟 -2- 丁酮	1.445
乙酸 2,3,3,3- 四氟丙酯	0.31
2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙醇	1.67
乙酸 2,3,3,3- 四氟 -2- 氯丙酯	65.39
乙酸酐	3.33
乙酸 2- 氯 -2,3,3,3- 四氟丙氧基甲酯	6.47
未知物	7.42

[0121] 表 13

[0122]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
四氟乙烯	0.08
三氟乙烯	5.84
1,1,1-三氟乙烷	0.02
2,3,3,3-四氟丙烯	79.93
氯三氟乙烯	0.06
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	9.10
C ₆ H ₄ F ₈	4.00
乙酸 2,3,3,3-四氟丙酯	0.1
未知物	0.85

[0123] 实施例 13

[0124] 实施例 13 示出了在 1 : 1 的吡啶 :DMF 溶剂中由 1,1,1,2-四氟-2,2-二氯乙烷合成 2,3,3,3-四氟-1-丙烯的方法。

[0125] 在 N₂ 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.1g Zn(0.032)、0.3g 乙酸锌(0.0016mol)、2g(0.067mol) 多聚甲醛、0.2g 双(氢化烷基)二甲基乙酸铵和 30g 无水吡啶。在用 N₂ 吹扫 15 分钟后,将所述管冷却至 -15℃,并且加入 5g(0.029mol) 1,1-二氯四氟乙烷。然后在 50℃ 下将反应混合物搅拌 3 小时。反应结束时,反应器压力从 23psig 降至 5.5psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 15 中。根据 GC-MS 分析,114a 至 CF₃CClFCH₂OZnCl (按 CF₃CClFCH₂OH 分析) 的选择率为约 85%。

[0126] 然后将 10mL 反应混合物过滤,并且加入到 80mL Fisher Porter 管中。还将 10mL 无水 DMF 和 3.5g 乙酸酐(0.034mol) 加入到反应器中。将混合物在 60℃ 下搅拌 4 小时。在将反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 16 中。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。此结果表明,大于 98% 的 CF₃CClFCH₂OZnCl 已被转化,并且转化成 CF₃CClFCH₂OAc 和 CF₃CFC1CH₂OCH₂OAc 的选择率为约 95%。

[0127] 在 80mL Fisher Porter 管中,用 2g Na₂CO₃ 处理上述反应混合物。在滤除 Na₂CO₃ 后,加入活性锌粉(1g,0.015mol)。在 80mL Fisher Porter 管中,在搅拌下使反应在 60℃ 下进行 4 小时。反应器压力从 5psig 升至 18psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报导。蒸汽相结果列于表 17 中,并且液相结果报导于表 18 中(溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外)。大于 99% 的 CF₃CClFCH₂OAc 和大于 95% 的 CF₃CFC1CH₂OCH₂OAc 已被转化。分析表明,至 1234yf 的选择率为约 98%,并且至 1,3-双

三氟甲基-1,3-二氟环丁烷 (C₆H₄F₈) 的选择率为约 0.1%。

[0128] 表 14

[0129]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
三氟乙烯	1.06
三氟乙醛	0.09
2,3,3,3-四氟丙烯	0.03
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	8.33
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷	1.55
2,3,3,3-四氟-2-氯丙醇	85.70
乙酸 2,3,3,3-四氟-2-氯丙酯	0.285
未知物	0.656

[0130] 表 15

[0131]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	3.17
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷	0.62
3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮	0.32
2,3,3,3-四氟-2-氯丙醇	1.74
乙酸 2,3,3,3-四氟-2-氯丙酯	68.00
乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯	7.63
未知物	1.32

[0132] 表 16

[0133]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
三氟乙烯	0.72
2,3,3,3-四氟丙烯	97.46

氯三氟乙烯	0.06
C ₆ H ₄ F ₈	0.1
未知物	0.1

[0134] 表 17

[0135]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
三氟乙烷	0.03
2,3,3,3-四氟丙烯	35.26
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	5.89
C ₆ H ₄ F ₈	0.25
2,3,3,3-四氟-2-氯丙醇	0.22
乙酸 2,3,3-三氟-2-丙烯-1-酯	1.04
乙酸 2,3,3,3-四氟-2-氯丙酯	0.7
乙酸 2,3,3,3-四氟丙酯	0.42
乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯	2.27
未知物	7.49

[0136] 实施例 14

[0137] 实施例 14 示出了在 1 : 1 的吡啶 :DMF 溶剂中由 1,1,1,2,2,3-六氟-3,3-二氯丙烷合成 2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯的方法。

[0138] 在 N₂ 下向 80mL Fisher Porter 管中加入 2.1g Zn(0.032)、0.3g 乙酸锌(0.0016mol)、2g(0.067mol)多聚甲醛、0.2g 双(氢化烷基)二甲基乙酸铵和 30g 无水吡啶。在用 N₂ 吹扫 15 分钟后,将所述管冷却至 -15°C,并且加入 6.4g(0.029mol)1,1,1,2,2,3-六氟-3,3-二氯丙烷。然后在 50°C 下将反应混合物搅拌 3 小时。反应结束时,反应器压力从 23psig 降至 5.5psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。为进行 GC-MS 分析,用 10% 的 HCl 丙酮溶液酸化一部分反应混合物。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 18 中。根据 GC-MS 分析,216cb 至 CF₃CF₂CClFCH₂OH 分析)的选择率为约 85%。

[0139] 然后将 10mL 反应混合物过滤,并且加入到 80mL Fisher Porter 管中。还将 10mL 无水 DMF 和 3.5g 乙酸酐(0.034mol)加入到反应器中。将混合物在 60°C 下搅拌 4 小时。在

将反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报告于表 19 中。将溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外。此结果表明,大于 98% 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 被转化,并且转化成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ 的选择率为约 95%。

[0140] 然后在 80mL Fisher Porter 管中,用 2g Na_2CO_3 处理上述反应混合物。在滤除 Na_2CO_3 后,加入活性锌粉 (1g, 0.015mol)。在 80mL Fisher Porter 管中,在搅拌下使反应在 60℃ 下进行 4 小时。反应器压力从 5psig 升至 18psig。在反应混合物冷却至室温后,用 GC-MS 对其分析。数据以 GC-MS 面积百分比形式报导。蒸汽相结果列于表 20 中,并且液相结果报导于表 21 中 (溶剂 DMF 和吡啶排除在积分之外)。大于 99% 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ 和大于 95% 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ 已被转化。分析表明,至 2,3,3,4,4,4- 六氟-1- 丁烯的选择率为约 98%,并且至 1,3- 双五氟乙基-1,3- 二氟环丁烷 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{12}$) 选择率为约 0.1%。

[0141] 表 18

[0142]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
1,2,3,3,3- 五氟-1- 丙烯	0.9
1,1,1,2,2,3- 六氟-3- 氯丙烷	7.1
1,1,1,2,2,3- 六氟-3,3- 二氯丙烷	1.5
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OH}$	84
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OAc}$	0.3
未知物	0.9

[0143] 表 19

[0144]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
1,1,1,2,2,3- 六氟-3- 氯丙烷	2.5
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OH}$	1.2
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{OAc}$	73
乙酸 2- 氯-2,3,3,4,4,4- 六氟丁氧基甲酯	5.2
未知物	17

[0145] 表 20

[0146]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯	0.5
2,3,3,4,4,4- 六氟 -1- 丁烯	96.5
C ₈ H ₄ F ₁₂	0.1
未知物	0.1

[0147] 表 21

[0148]

化合物	GC-MS 面积百分比 (%)
2,3,3,4,4,4- 六氟 -1- 丁烯	35.26
3- 氯 -1,1,1,2,2,3- 六氟丙烷	6.3
C ₈ H ₄ F ₁₂	0.6
2,3,3,4,4,4- 六氟 -2- 氯丙醇	0.8
2,3,4,4,4- 五氟 -2- 丙烯 -1- 醇乙酸酯	1.4
CF ₃ CF ₂ CFC1CH ₂ OAc	0.6
乙酸 2- 氯 -2,3,3,4,4,4- 六氟丙氧基甲酯	1.8
未知物	7.8

[0149] 应注意的是,上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0150] 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。

[0151] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他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。

[0152] 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。