

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 23/02

C07C 23/08 C07C 17/23

B01J 23/44

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813747. X

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286672A

[22] 申请日 1998.12.25 [21] 申请号 98813747. X
[30] 优先权
[32] 1997.12.26 [33] JP [31] 367540/97
[86] 国际申请 PCT/JP98/05958 1998.12.25
[87] 国际公布 WO99/33771 日 1999.7.8
[85] 进入国家阶段日期 2000.8.21
[71] 申请人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京千代田区
[72] 发明人 山田俊郎 漆间贵史 杉本达也

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含 -CH₂-CHF- 基团的化合物的制备方法

[57] 摘要

通过在贵金属催化剂的存在下,在液相或汽相中氢化具有 -CH₂-CHF- 基团和至少 4 个碳原子的化合物制备各具有 -CH₂-CHF- 基团和至少 4 个碳原子的化合物。具有 -CH₂-CHF- 基团和至少 4 个碳原子的所述化合物优选为 C₄-C₁₀ 脂环化合物,并可通过使具有 -CH₂-CHF- 基团和至少 4 个碳原子的化合物与氟化剂反应来制备。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 含至少 4 个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物的制备方法, 其特征在于, 在贵金属催化剂的存在下, 在液相或汽相中氢化含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物。
2. 权利要求 1 的制备方法, 其中含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物是在环结构上有 4-10 个碳原子的脂环化合物。
3. 权利要求 1 的制备方法, 其中含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物是 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯。
4. 权利要求 1-3 中任一项的制备方法, 其中贵金属催化剂以承载于载体的形式使用; 承载的催化剂为基于载体量的 0.05-20%(重量)。
5. 权利要求 1-4 中任一项的制备方法, 其中贵金属催化剂含有至少一种从钨、铑和钌中选出的金属。
6. 权利要求 1-5 中任一项的制备方法, 其中每摩尔含-CCl=CF-基团的化合物至少要用两摩尔氢氢化。
7. 权利要求 1-6 中任一项的制备方法, 其中氢化反应在反应温度为室温至 350℃及反应压力为常压至 50 kgf/cm² 下进行。
8. 权利要求 1-7 中任一项的制备方法, 其中氢化以汽相进行。
9. 含至少 4 个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物的制备方法, 其特征在于, 将含至少 4 个碳原子和-CCl=CCl-基团的化合物与氟化剂反应, 生成含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物; 然后在贵金属催化剂的存在下氢化含-CCl=CF-基团的化合物。
10. 权利要求 9 的制备方法, 其中含至少 4 个碳原子和-CCl=CCl-基团的化合物与氟化剂反应, 生成含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物, 所述反应装有蒸馏柱的反应容器中进行, 而反应产物连续从反应体系排出。
11. 权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中每摩尔含至少 4 个碳原子和-CCl=CCl-基团的化合物使用 0.5-2 摩尔氟化剂。

12. 权利要求 9-11 中任一项的制备方法，其中氟化剂是氟化钾。

13. 权利要求 9-12 任一项的制备方法，其中氟化反应在非质子极性溶剂或由非质子极性溶剂和芳香烃组成的混合溶剂中进行。

14. 权利要求 13 的制备方法，其中非质子极性溶剂为 N,N-二甲
5 基甲酰胺和至少一种从苯、甲苯和二甲苯中选出的芳香烃。

说明书

含-CH₂-CHF-基团的化合物的制备方法

5

技术领域

本发明涉及具有至少 4 个碳原子和-CH₂-CHF-基团、用作洗涤剂或溶剂的化合物的制备。

技术背景

10

工业上洗涤各类材料的过程中，以往广泛采用主要由具有不燃、低毒及良好稳定性的氟里昂组成的溶剂组分。然而，氟里昂破坏臭氧层并使全球变暖，因此，全世界已设定条例限制使用氟里昂，而且，已绝对禁止生产氟里昂。

15

这一形势下，已广泛进行研究以发展各种氟里昂的替代物。氟里昂的一种替代物是不含破坏臭氧层因素中典型成分氯原子的氢氟化碳。已知氢氟化碳不含氯原子、不燃且稳定。也知道当氢氟化碳单独或与一有机溶剂一起使用时，表现出令人满意的洗涤性能。

20

希望含-CH₂-CHF-基团的氢氟化碳化合物是不含氯原子的氢氟化碳的含氟新材料。含-CH₂-CHF-基团的氢氟化碳化合物不会破坏臭氧层，而且在空气中的寿命很短，因此仅在最小的范围内引起环球变暖。另外，氢氟化碳化合物能在相当范围内溶解污染物，对塑料制品无影响并表现良好的热及化学稳定性和优良的不燃性。

25

关于制备含-CH₂-CHF-基团的链状氢氟化碳化合物的方法，已知只有一种制备具有三个碳原子的氢氟化碳化合物(hydrofluorocarbon)的方法。比如，日本未审查专利公开(下文简称为“JP-A”)号 H8-2594775 介绍了在氢化催化剂存在下，通过氢化 CF₃CH=CF₂ 制备 CF₃CH₂CHF₂ 的方法。日本未审查专利公开(下文简称为“JP-A”)号 H8-337542 介绍了在还原催化剂存在下，通过氢化 CF₃CCl=CF₂ 制备 CF₃CH₂CHF₂

的方法。这些方法存在诸如三个氢原子必须经两步引入分子及原料 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ 的合成困难且昂贵的问题。因此，需要一种改进的方法。

已知在贵金属催化剂如钯的存在下，用全氟环戊烯与氢反应制备 1,1,2,2,3,3,4,5-八氟环戊烷的方法中，得到作为反应副产物的、含 1 个 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团及至少 4 个碳原子的脂环烃 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(1968 年美国化学会志, p548)。但没有介绍从反应产物中分离 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷。事实上，1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷和 1,1,2,2,3,3,4,5-八氟环戊烷互相之间的沸点非常接近，因而，不可能通过蒸馏将前者与后者分离。

至今仍未提出以工业规模生产含有至少 4 个碳原子和 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团的化合物的方法。

本发明公开

本发明的目的是提供以利于工业方式生产具有高纯度、含至少 4 个碳原子和 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团的化合物的方法。

作为达到该目的的大量研究的结果，本发明人已发现一种方法，借此，通过利用氯原子和氟原子在用氢取代的反应性方面的不同，可以高纯度生产目的物氢氟化碳化合物。

而且，本发明人已经完成生产涉及一系列包括制备用于上述方法中的初始化合物在内的反应目的物氢氟化碳化合物的利于工业的方法。

本发明一方面提供了含至少 4 个碳原子和 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团的化合物的制备方法，其特征在于，含至少 4 个碳原子和 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团的化合物在贵金属催化剂的存在下氢化。

本发明另一方面提供了含至少 4 个碳原子和 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团的化合物的制备方法，其特征在于，使含至少 4 个碳原子和 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团的化合物与氟化剂反应，得到含至少 4 个碳原子和 1 个 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团的化合物，然后，在贵金属催化剂的存在下氢化这种含 $-\text{CCl}=\text{CF}-$

基团的化合物。

实施本发明的最好方案

5 本发明的方法涉及在贵金属催化剂的存在下，通过氢化含至少 4 个碳原子和 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团的化合物，将其转化为含至少 4 个碳原子和 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 基团的化合物。

10 本发明的方法中，用作起始原料的化合物是具有 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团的链状化合物或脂环化合物。优选脂环化合物。在链状化合物主链上或脂环化合物环结构上的碳原子数一般为 4-10，优选 4-6，最优选 5。

用下式(1)表示含至少 4 个碳原子和 1 个 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团的化合物：

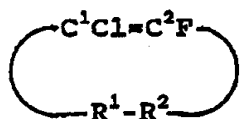


15 其中 R^1 和 R^2 独立代表氢原子、氟原子或有 1-8 个碳原子的烷基。有 1-8 个碳原子的烷基可全部或部分氟化。然而， R^1 和 R^2 中至少有 1 个是含 1-8 个碳原子、可被氟化的烷基，且 R^1 和 R^2 中的碳原子数总和至少为 2。 R^1 和 R^2 可共同形成用式 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 表示、含 2-8 个碳原子的二价烃基，式 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 烃基中全部或部分氢原子可被氟化，且该基团与 C^1 和 C^2 一起形成脂环化合物。

20 如上所述，从氢原子、氟原子、未取代的含 1-8 个碳原子的烷基和全部或部分氟化、含 1-8 个碳原子的烷基中，选择与 $-\text{CCl}=\text{CF}-$ 基团相连的取代基 R^1 和 R^2 。其中，优选氟原子和含 1-8 个碳原子的全氟烷基。

25 含 1-8 个碳原子的全氟烷基的特例有全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基、全氟叔丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基和全氟辛基。

式(1)中的 R^1 和 R^2 可共同形成用式 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 表示、含 2-8 个碳原子的二价烃基，它可与 C^1 和 C^2 一起形成用下式(2)表示的脂环化合物。



(2)

二价烃基- R^1-R^2 -有 2-8 个碳原子，优选 2-4 个碳原子。可氟化二价烃基中部分或全部氢原子，优选氟化全部氢原子。

作为全氟亚烷基的特例，即，全部氟化的、含 2-8 个碳原子、具有式- R^1-R^2 -的二价烃基有全氟乙烯基、全氟正丙烯基、全氟异丙烯基、全氟正丁烯基、全氟叔丁烯基、全氟戊烯基、全氟己烯基、全氟庚烯基和全氟辛烯基。

由 C^1 和 C^2 与式(1)中具有式- R^1-R^2 -的二价烃基形成的式(2)的脂环化合物的实例有环丁烯化合物、环戊烯化合物、环己烯化合物、环庚烯化合物和环己烯化合物。其中，优选环丁烯化合物、环戊烯化合物和环己烯化合物。特别优选环戊烯化合物。

有- $CCl=CF$ -基团的化合物包括链状氯氟烯化合物和脂环氯氟烯化合物。有- $CCl=CF$ -基团的链状氯氟烯化合物的特例有 1-氯七氟丁烯、2-氯七氟丁烯、1-氯九氟戊烯、2-氯九氟戊烯、3-氯九氟-2-戊烯、1-氯十一氟己烯、2-氯十一氟己烯和 3-氯十一氟-2-己烯。脂环氯氟烯化合物的特例有 1-氯五氟-环丁烯、1-氯七氟环戊烯、1-氯九氟环己烯、1-氯-5-三氟甲基-八氟环己烯和 1-氯十一氟环戊烯。其中，优选 1-氯九氟戊烯、2-氯九氟戊烯、3-氯九氟-2-戊烯和 1-氯七氟环戊烯。最优选 1-氯七氟环戊烯。

现在介绍氢化反应。

用于氢化反应的氢是气态的。优选氢用量多于含- $CCl=CF$ -基团化合物的摩尔数。更特别地，每摩尔含- $CCl=CF$ -基团化合物对应的氢用量优选至少两摩尔，更优选 2-50 摩尔。

所用贵金属催化剂是贵金属或贵金属化合物。优选采用载体承载形态的催化剂。该贵金属的特例有钯、铑、钌、铱和铂。其中，优选钯、铑和钌。最优选钯。这类贵金属化合物的特例有盐如乙酸钯、硫酸钯和硝酸钯，及卤化物如氯化钯。

贵金属催化剂既可由单一金属也可由至少两种金属组成的合金，即双金属催化剂构成。优选合金为主要由钯组成的合金。

5 承载贵金属催化剂的载体的种类、形状和大小无特别限制。这类载体包括，如，活性炭、硅胶、二氧化钛、氧化锆及其氟化氢处理产品。载体的形状包括，如，粉状、球状和如丸状的颗粒状。颗粒既可为模制颗粒也可为颗粒形式的粉状产品。优选粉状用于液相反应，颗粒状用于汽相反应。承载于载体的贵金属量通常为 0.05-20%(重量)，优选相对于粉末状载体 0.1-20%(重量)，相对于颗粒状载体 0.1-10%(重量)。更优选承载于粉末状载体的 0.1-10%(重量)贵金属粉末状催化剂用于液相反应，并采用承载于颗粒状载体的 0.5-7%(重量)贵金属颗粒状催化剂。

在液相或汽相中进行氢化反应。用于液相反应的溶剂可任选，用于汽相反应的稀释剂可任选。例如，可通过固化床汽相反应程序或流化床汽相反应程序进行汽相反应。

15 用于液相反应的溶剂无特别限制，包括如，脂族烃、芳族烃、氢氟化碳、醇、醚、酮、酯和水。

脂族烃通常有 4-15 个碳原子，作为其特例的有正丁烷、正戊烷、甲基戊烷、正己烷、环戊烷和环己烷。

作为芳族烃的特例有三氟甲苯。

20 作为氢氟化碳的特例有五氟乙烷、五氟丙烷、六氟丁烷和十氟戊烷。

醇一般有 1-10 个碳原子，优选 1-6 个碳原子，作为该醇的特例有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和环戊醇。

25 醚一般有 4-10 个碳原子，优选 4-6 个碳原子，作为该醚的特例有二乙醚、二异丙基醚和乙二醇二甲醚。

酮一般有 3-10 个碳原子，优选 3-8 个碳原子，作为该酮的特例有甲乙酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮和环戊酮。

酯一般有 4-10 个碳原子，优选 3-8 个碳原子，作为该酯的特例

有乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯和戊酸甲酯。

5 这些溶剂既可单独使用也可至少两种结合使用。溶剂量无特别限定，但相对于 100 份(重量)含-CCl=CF-基团化合物，通常为 0-80 份(重量)，优选 0-50 份(重量)。

用于汽相反应的稀释剂对氢化反应是惰性的，包括氮气、稀有气体、气态烃和氢氟化碳气体。作为稀释剂的特例有稀有气体如氦气和氖气；气态烃如甲烷气、乙烷气、丙烷气和丁烷气；氢氟化碳气如五氟乙烷、五氟丙烷、六氟丁烷和十氟戊烷。

10 这些稀释剂既可单独使用也可至少两种结合使用。稀释剂量无特别限定，但相对于 100 份(重量)含-CCl=CF-基团化合物，通常为 0-500 份(重量)，优选 0-200 份(重量)。

氢化反应系统的压力通常约在常压至 50Kgf/cm²，优选常压至 20 Kgf/cm²。反应温度通常约常温至约 350℃，优选约常温至约 200℃。
15 如有必要，可搅拌或摇晃反应体系。

本发明的氢化反应可通过不连续方式或连续方式进行，在连续方式中原料连续加入反应器，反应产物从反应器中连续排出。

不连续反应方式所用的反应容器是压力容器，而连续反应方式所用的是一个或多个反应器串联在一起的，如串联反应器。反应器材料优选如不锈钢。不锈钢制的反应容器使用前先用硝酸进行老化处理。
20

氢化反应中，生成作为副产物的酸性组分如氯化氢气体。优选在反应过程中通过吸收或中和去除酸性组分。可通过向反应系统中加入添加剂来去除。添加剂包括，比如，碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、弱酸盐和有机酸盐。作为该添加剂的特例有碱石灰、生石灰、碱金属碳酸盐和碱金属乙酸盐。这些添加剂既可单独使用也可至少其中两种结合使用。添加剂用量至少与含-CCl=CF-基团化合物的量相等。
25

氢化反应完成后, 如必要, 在反应混合物中加入添加剂通过吸收或中和去除酸性组分, 之后, 通过常规提纯方法如蒸馏, 分离目标化合物。

经本发明的方法制备的目标化合物, 是含有至少 4 个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物, 它为链状化合物或优选脂环化合物。含-CH₂-CHF-基团的化合物的主链或环状结构上的碳原子数通常为 4-10, 优选 4-6, 最优选 5。

含-CH₂-CHF-基团的化合物由下式(3)表示:



其中 R³ 和 R⁴ 各自与上述式(1)中的 R¹ 和 R² 相同。如在式(1)的一样, R³ 和 R⁴ 中至少有 1 个是含 1-8 个碳原子、可被氟化的烷基; 且 R³ 和 R⁴ 中的碳原子数总和至少为 2。R³ 和 R⁴ 可共同形成用式-R³-R⁴-表示、含 2-8 个碳原子的二价烃基, 它与 C³ 和 C⁴ 一起形成脂环化合物。

作为含 1-8 个碳原子的全氟烷基的特例, 其为 R³ 和 R⁴ 的优选例子, 与式(1)中对 R¹ 和 R² 的叙述一样。作为含 2-8 个碳原子的式-R³-R⁴-的全氟亚烷基的特例, 与对-R¹-R²-的叙述一样。

含至少 4 个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物包括链状化合物和脂环状化合物。作为含-CH₂-CHF-基团的链状化合物的特例有

1,1,1,2,4,4,4-七氟正丁烷、1,1,1,2,2,3,5,5,5-九氟正戊烷、

1,1,1,2,2,4,5,5,5-九氟正戊烷、1,1,1,2,2,3,3,4,6,6,6-十一氟正己烷、

1,1,1,2,2,3,3,5,6,6,6-十一氟正己烷和 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,6-十一氟正己

烷。作为含-CH₂-CHF-基团的脂环状化合物的特例有 1,1,2,2,3-五氟环丁烷、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷和 1,1,2,2,3,3,4,4,5-九氟环己烷。其中, 优选 1,1,1,2,2,3,5,5,5-九氟正戊烷和 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷。最优选

1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷。

制备用作氢化反应的初始原料的、含至少 4 个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物的方法, 无特别限制, 但优选通过含至少 4 个碳原子和-CCl=CCl-基团的化合物与氟化剂反应的方法制备含-CCl=CF-基团

的化合物。该反应中， $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团中两个氯原子之一被一个氟原子取代。

用于本发明的含 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团的化合物是链状化合物或脂环状化合物。优选脂环状化合物。链状化合物的主链或脂环状化合物的环结构的碳原子数通常为 4-10，优选 4-6，最优选 5。

含 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团的化合物由下式(4)表示：



式(4)中， R^5 和 R^6 分别与式(1)中的 R^1 和 R^2 相同。如式(1)的 R^1 和 R^2 一样， R^5 和 R^6 中之一是含 1-8 个碳原子、可被氟化的烷基；且 R^5 和 R^6 的碳原子总数至少为 2； R^5 和 R^6 可共同形成用式 $-\text{R}^5-\text{R}^6-$ 表示、含 2-8 个碳原子的二价烃基，它与 C^5 和 C^6 一起形成脂环化合物。

作为含 1-8 个碳原子的全氟烷基的特例，即 R^5 和 R^6 优选例子，与式(1)中对 R^1 和 R^2 的叙述一样。作为含 2-8 个碳原子的、用式 $-\text{R}^5-\text{R}^6-$ 表示的全氟亚烷基的特例，与式(1)中 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 列出的一样。

作为具有 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团的链状化合物的特例有 1,2-二氯六氟-1-丁烯、2,3-二氯六氟-2-丁烯、1,2-二氯八氟-1-戊烯、2,3-二氯八氟-2-戊烯和 1,2-二氯十氟-1-己烯。作为有 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 基团的脂环化合物的特例有 1,2-二氯四氟-1-环丁烯-1、1,2-二氯六氟-1-环戊烯-1 和 1,2-二氯八氟-1-环己烯-1。其中，优选 1,2-二氯八氟-1-戊烯、2,3-二氯八氟-2-戊烯和 1,2-二氯六氟-1-环戊烯-1，最优选 1,2-二氯六氟-1-环戊烯-1。

所用的氟化剂无特别限制，只要它能释放氟离子。作为氟化剂的特例有金属氟化物、含水或不含水氢氟酸、氢氟酸与胺或季铵盐的相关产物及氢氟酸与极性溶剂的相关产物。其中，优选金属氟化物。

金属氟化物包括，如，碱金属、碱土金属和过渡金属的氟化物。其中，优选碱金属氟化物。作为碱金属氟化物的特例有氟化钠、氟化钾和氟化锂。最优选氟化钾。这些氟化剂可单独使用或其中至少两种组合使用。

每摩尔含-ClC=CCl-基团的化合物，至少需 0.5 摩尔的氟化剂。然而，为避免-ClC=CCl-基团中的两个氯原子一起被取代，每摩尔式(4)化合物需氟化剂的量优选不大于 2 摩尔，更优选 0.5-1.2 摩尔。

5 氟化反应既可在液相也可在汽相中进行。当采用碱金属氢化物时，氟化反应通常在常压于液相中进行。

当氟化反应在液相中进行时，可以采用溶剂。通常使用非质子极性溶剂。作为该非质子极性溶剂的特例有 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N,N'-二甲基咪唑啉酮。其中，
10 优选 N-甲基吡咯烷酮和 N,N-二甲基甲酰胺。所述溶剂既可单独也可至少两种混合使用。如需要，该非质子极性溶剂可与相容的芳香烃溶剂如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯结合使用。

溶剂量无特别限制，但相对 100 份(重量)含-ClC=CCl-基团的化合物通常在 0-1000 份(重量)之间。

15 液相反应的反应温度选定约 20-200℃，优选为 50-150℃，更优选 80-130℃。

当反应在液相中进行时，通过使用装有蒸馏柱的反应容器，优选在分散于其中、含金属氟化物的溶剂中完成反应。在该液相反应中，优选只有目标化合物被浓缩并以高纯度从蒸馏柱的顶部分离，同时，粗原料和中间反应产物没有从中排放而是经回流回到反应容
20 器内。

当氟化反应在汽相反应中进行时，可用稀释剂。作为该稀释剂的特例，与液相反应时列出的所用溶剂样例一样。

汽相反应的反应温度选定约 100-500℃。

25 氟化反应既可以间歇方式也可以原料连续加入反应容器、反应产物连续从反应容器排出的连续方式进行。

氟化反应中当碱金属氟化物如氟化钾用作氟化剂时，产出作为副产物的碱金属氯化物如氯化钾。反应完成后，这类副产物通过过滤或用水洗涤除去。

所用添加剂的量通常至少与含-ClC=CCl-基团的化合物的量相等。

反应结束后，通过常规方法如蒸馏或干燥提纯反应产物，得到含 $-\text{ClC}=\text{CCl}-$ 基团的化合物。

10 现通过以下实施例详细说明本发明。实施例中，%是指重量比。

二氯烯烃的氯化

向其顶部装有蒸馏柱的玻璃烧瓶中加入 1,2-二氯六氟-环戊烯 (50.10 克, 0.205 摩尔)、氟化钾(13.05 克, 0.225 摩尔)和 N,N-二甲基甲酰胺(50ml)并边搅拌边加热到 120℃。从开始加热经 0.3 小时, 开始蒸出产物。蒸馏完成后, 降低瓶内压力, 在冷却阱中收集残余物。将蒸馏物和收集到的残余物合在一起, 然后用碳酸氢钠水溶液中和和洗涤。对这样得到的产物的分析表明, 以 79.1%的得率得到目标化合物 1-氯七氟环戊烯。

氯氟烯烃的汽相氢化

往压力反应容器中加入上面得到的 1-氯七氟环戊烯(15 克,65.6 毫摩尔)、5%披钼炭催化剂(5%重量)、乙酸钠(10.9 克)和水(25.0 ml),在 10 Kg/cm² 氢气压力下搅拌该组分,经 24 小时后,过滤反应液以除去催化剂,分离有机相并用水洗涤。从这样得到的产物中除去未反应原料。对该产物的分析表明,各以 50%和 40%的比例得到目标化合物 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷和副产物 1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷。分馏该产物以得到纯度为 98%的 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷。1,1,2,2,3,3,4-

七氟环戊烷的沸点为 80℃/760 mmHg. 1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷的沸点为 87℃/760 mmHg.

实施例 2

5 氯氟烯烃的液相氢化

经如实施例 1 所述的程序, 制备 1-氯七氟环戊烯并随后氢化, 其中氢化时没有用乙酸钠和水, 氢化反应的时间也改为 30 小时。其它所有条件保持不变。从这样所得产物中除去未反应原料。对该产物的分析表明, 分别以 70%和 2%的比例得到目标化合物 1,1,2,2,3,3,4-
10 七氟环戊烷和副产物 1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷。

实施例 3

二氯烯烃的氟化

向其顶部装有蒸馏柱的 500 ml 玻璃烧瓶中加入 1,2-二氯六氟环戊烯(254 克, 1.04 摩尔)、氟化钾(66 克, 1.14 摩尔)和 N,N-二甲基甲酰胺(150 毫升), 并边搅拌边加热组分到 110℃。从开始加热经 0.5 小时, 开始蒸出产物。反应产物在回流比为 10:1 时开始从蒸馏柱的顶端排出, 并收集在浸于冰-水和干冰-丙酮浴中的贮器内。当反应产物不断排出时, 渐渐提高加热温度, 且在蒸馏柱顶温度达到 N,N-二甲基甲酰胺的沸点时, 停止加热。于是, 得到 225 克的粗产物。对粗产物的气相色谱分析表明 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯和
1,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊烯的含量各为 98.8%和 1.2%。

然后用有 8 块理论塔板数的分馏柱蒸馏粗产物收集沸点为 56℃/760 mmHg 的馏份。于是得到 197 克(得率为 89%)纯度为 99.9%的 1-
25 氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯。

氯氟烯烃的汽相氢化

所得 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯用实施例 1 中所介绍的相同方法在液相中氢化。结果与实施例 1 所得的结果相似。

实施例 4

二氯烯烃的氟化

向其顶部装有蒸馏柱的 300 ml 玻璃烧瓶中加入 1,2-二氯六氟环戊烯(104 克, 0.42 摩尔)、氟化钾(27 克, 0.47 摩尔)、N,N-二甲基甲酰胺(50 毫升)和甲苯(50 毫升), 并边搅拌边加热组分到 95℃。从开始
5 加热经 2.5 小时, 蒸馏物开始出现。反应产物在回流比为 10:1 时开始从蒸馏柱的顶端排出, 并收集在浸于冰-水和干冰-丙酮浴中的贮器内。当反应产物不断排出时, 渐渐提高加热温度, 且在蒸馏柱顶温度达到甲苯的沸点时, 停止加热。于是, 得到 85 克粗产物。对粗产
10 物的气相色谱分析表明 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟-环戊烯、1,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊烯和 1,2-二氯六氟环戊烯的含量各为 98.8%、0.2%和 1.0%。

氯氟烯烃的汽相氢化

所得 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯用实施例 2 中所介绍的相同方法在液相中氢化。结果与实施例 2 所得的结果相似。

15

实施例 5

氯氟烯烃的氟化

在外部安有电炉的直径 1/2 英寸、长 15 厘米的 SUS 316 反应管中装有 5 毫升由 0.5%(重量)载于球状氧化铝的钨组成的钨催化剂(由
20 Nikki Kagaku K.K 提供)。将装有催化剂的反应管加热到 150℃。用流动氢气以 200ml/min 的速率通过管来预处理加热的反应管 8 小时。之后, 以 0.1ml/min 的速率将 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟-环戊烯送入保持 100℃的气化室, 并氢化 30 小时。用水洗涤这样得到的气体混合物, 并用氯化钙干燥, 然后收集在冷却到-78℃的玻璃阱中。对所收集产物
25 的气相色谱分析表明原料的转化率为 99%, 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、1,3,3,4,4,5,5-七氟-环戊烯和 1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷的含量分别为 90%、8.5%和 0.5%。

实施例 6

氯氟烯烃的氟化

5 在外部安有电炉的直径 1/2 英寸、长 15 厘米的 SUS 316 反应管中装有 5 毫升由 0.5%(重量)载于活性炭的钯组成的钯催化剂(由 Nikki Kagaku K.K 提供)。将装有催化剂的反应管加热到 150℃。用流动氢气以 200 ml/min 的速率通过管来预处理加热的反应管 8 小时。之后,以 0.1ml/min 的速率将 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟-环戊烯送入保持 100℃的气化室,并氢化 20 小时。用水洗涤这样得到的气体混合物,并用氯化钙干燥,然后收集在冷却到-78℃的玻璃阱中。对所收集产物的
10 气相色谱分析表明,原料的转化率为 99%,且 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、1,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯和 1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷的含量分别为 89%、4%和 6%。

实施例 7

15 催化剂的制备

在直径 2.54 厘米、长 40 厘米的 SUS 316 反应管中装有 50 毫升由 0.5%(重量)载于球状氧化铝的钯组成的钯催化剂(由 Nikki Kagaku K.K 提供; 平均粒径为 3 毫米)。当反应管加热到 250℃时,用氮气以 100 ml/min 的速率通过它。将加热的反应管干燥两小时,之后,
20 进一步提高温度到 300℃,并以 400 ml/min 的速率将氟化氢气体输入管内。当观察到不再生成水时,停止供应氟化氢。然后,以 50 ml/min 的速率输入氮气以除去多余的氟化氢。

氯氟烯烃的汽相氟化

按照实施例 5 中介绍的同样方法,向直径 1/2 英寸、长 15 厘米
25 的 SUS 316 反应管中装入 5 毫升上面制备的催化剂。装有催化剂的反应管用通过管的流动氢气以 200 ml/min 的速率预处理 10 小时。之后,以 0.1ml/min 的速率将 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯送入保持 100℃的气化室,并氢化 20 小时。用水洗涤这样得到的气体混合物,并

用氯化钙干燥，然后收集在冷却到-78℃的玻璃阱中。对所收集产物的气相色谱分析表明，原料的转化率为99%，1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、1,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯和1,1,2,2,3,3-六氟环戊烷的含量分别为92%、6.3%和0.7%。

5

工业应用

根据本发明，可由含至少4个碳原子和-CCl=CF-基团的化合物以利于工业化的方式生产含至少4个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物。

10

生产的含至少4个碳原子和-CH₂-CHF-基团的化合物不会破坏臭氧层，因此，它具有广泛用途，包括作为氟里昂替代品的洗涤剂和溶剂。