

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140198.2

[43]公开日 2002年7月3日

[11]公开号 CN 1356331A

[22]申请日 2001.11.29 [21]申请号 01140198.2

[30]优先权

[32]2000.11.29 [33]JP [31]367746/2000

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 池野育代 三井均

饭田俊哉 森口敏光

[74]专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 刘金辉

权利要求书3页 说明书20页 附图页数0页

[54]发明名称 氟芳基金属化合物的制备方法

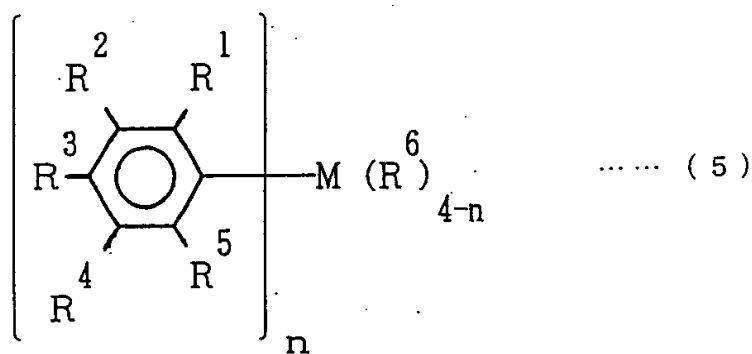
[57]摘要

本发明提供简便并廉价地制造和精制不含杂质的着色少的二(五氟苯基)二烷基锡等氟芳基金属化合物的方法。通过使烃基卤化镁和氟芳基卤化物在含有醚系溶剂的溶剂中反应得到氟芳基卤化镁,再使该氟芳基卤化镁与有机金属化合物发生反应,制备氟芳基金属化合物。有机金属化合物中所含的金属原子优选锡。醚系溶剂优选链状醚溶剂,更具体地优选二异丙醚、二丁醚和叔丁基醚。上述氟芳基金属化合物的副产物卤化镁优选通过沉淀除去,或者用酸处理。

ISSN 1008-4274

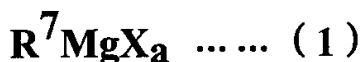
权 利 要 求 书

1.一种由下列通式(5)表示的氟芳基金属化合物的制备方法,



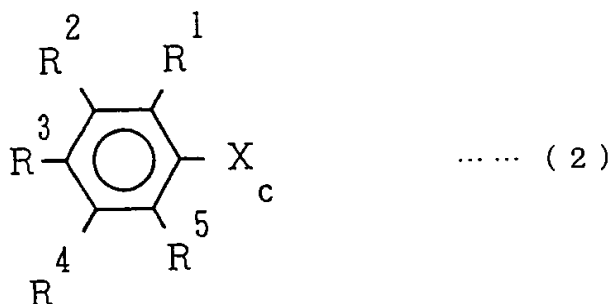
式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基, 并且, 该 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 中的至少三个为氟原子, M 表示IV族金属原子, R^6 表示烷基, n 是1~3;

其特征在于:通过使通式(1)表示的烷基卤化镁

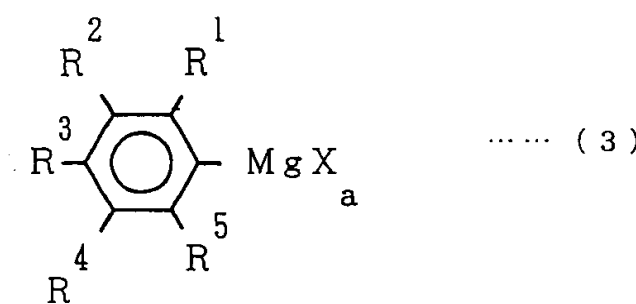


式中, R^7 表示烷基, X_a 表示氯原子、溴原子或者碘原子;

和通式(2)表示的氟芳基卤化物在含有醚系溶剂的溶剂中反应, 生成通式(3)表示的氟芳基卤化镁;



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 中的至少三个为氟原子, X_c 表示溴原子或者碘原子;



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基， $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子， X_a 表示氯原子、溴原子或者碘原子；

再使该通式(3)表示的氟芳基卤化物与通式(4)表示的有机金属化合物发生反应；



式中， R^6 表示烷基， n 为1~3， M 表示IV族金属原子， X_b 表示卤原子。

2.权利要求1记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于有机金属化合物中所含的金属原子是锡。

3.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于所说的有机金属化合物是选自二氯化二甲基锡、二氯化二乙基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二甲基锡、二溴化二乙基锡和二溴化二丁基锡中的至少一种的化合物。

4.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于：氟芳基金属化合物是二(五氟苯基)二烷基锡。

5.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于在选自二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二异丁醚、二叔丁醚、叔丁基甲基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、茴香醚和苯乙醚中的至少一种醚系溶剂中得到氟芳基卤化镁。

6.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于所说的烷基卤化镁和氟芳基卤化物的摩尔比为0.8:1~2.0:1。

7.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于通式(3)表示的氟芳基卤化镁和通式(4)表示的有机金属化合物的

摩尔比为0.5:1 ~ 5:1。

8.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于通式(3)表示的氟芳基卤化镁和通式(4)表示的有机金属化合物反应时的温度为-30℃或以上，上限值为溶剂的回流温度或以下。

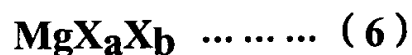
9.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于以醚系溶剂的溶液形式得到上述氟芳基金属化合物和作为副产物的通式(6)表示的卤化镁，



式中， X_a 表示氯原子、溴原子或者碘原子， X_b 表示卤原子，从该反应液沉淀除去上述卤化镁。

10.权利要求9记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于通过上述醚系溶剂中，加入选自脂肪族烃系溶剂、脂环族烃系溶剂和芳香族烃系溶剂中的至少一种溶剂，沉淀并除去上述卤化镁。

11.权利要求1或2记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于以醚系溶剂的溶液形式得到上述氟芳基金属化合物和作为副产物的通式(6)表示的卤化镁，用酸处理该反应液，



式中， X_a 表示氯原子、溴原子或者碘原子， X_b 表示卤原子。

12.权利要求11记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于上述酸是有机酸和/或无机酸。

13.权利要求11记载的氟芳基金属化合物的制造方法，其特征在于上述酸是选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸和丁二酸中的至少一种酸。

说明书

氟芳基金属化合物的制备方法

发明领域

本发明涉及制造可作为例如医药农药中间体和聚合催化剂、聚合助催化剂、聚硅氧烷的光聚合用催化剂等及其中间体的有用的二(五氟苯基)二甲基锡和二(五氟苯基)二丁基锡等氟芳基金属化合物的方法。

背景技术

二(五氟苯基)二甲基锡和二(五氟苯基)二丁基锡等氟芳基金属化合物是作为例如医药农药中间体和聚合催化剂、聚合助催化剂、硅氧烷的光聚合用催化剂等及其中间体的有用化合物。

例如, J.Chem.Soc., (1964) 4782中公开了下述方法, 即作为溶剂采用二乙醚, 通过将由溴五氟苯和镁发生反应制备的五氟苯基镁溴化物(格利雅(Grignard)试剂)和二甲基锡二溴化物在回流温度下经过两天的反应, 合成二(五氟苯基)二甲基锡的方法, 产率为58%。

再例如, 特开2000-191666号公报(公开日为2000年7月11日, 对应的美国专利为第6235222号)中公开了通过溴化甲基镁等烷基卤化镁和溴五氟苯等氟芳基卤化物在含有链状醚系溶剂的溶剂中进行格利雅交换反应, 经过与现有技术相比稳定地反应, 安全有效地工业上制备不含有带色成分等杂质的氟芳基卤化镁的方法。

另外, 有机金属(Organometallics.), (1998) 5492中记载了作为溶剂采用二乙醚, 将在-78℃溴五氟苯和丁基锂反应得到五氟苯基锂与二甲基锡二氯化物在-78℃下反应, 以产率95%合成二(五氟苯基)二甲基锡的方法。

但是, 上述J.Chem.Soc., (1964) 4782中记载的制造方法, 由于采用了低沸点化合物的二乙醚作为溶剂, 所以难以控制反应体系的温

度，而且，由于易燃性高，所以，存在需要特别注意其操作的问题。另外，溴五氟苯和镁发生反应得到的五氟苯基镁溴化物的二乙醚溶液因副反应等生成的杂质而呈黑色。由此，上述五氟苯基镁溴化物和二甲基锡二溴化物发生反应得到的二（五氟苯基）二甲基锡被着色成黑色，为了精制该二（五氟苯基）二甲基锡，必须蒸馏含有该化合物的反应液。

再有，在上述制造方法中，使五氟苯基镁溴化物和二甲基锡二溴化物反应时，在得到合成目的产物二（五氟苯基）二甲基锡的同时，还副生卤化镁的二溴化镁。但是，由于二溴化镁可溶于二乙醚等溶剂，所以为了精制二（五氟苯基）二甲基锡，必须从溶液中除去二溴化镁。而且，在上述J.Chem.Soc., (1964) 4782中还公开了通过用氯化铵水溶液处理含有卤化镁的反应液，除去该卤化镁的方法。但是，如果用氯化铵水溶液处理该反应液，产生有机层与水层难以分离这样的问题。因此，不能说J.Chem.Soc., (1964) 4782中记载的制造方法是工业上有利的方法。而且，如果采用含有卤化镁为杂质的氟芳基金属化合物作为例如聚合催化剂的话，该催化剂的活性明显降低。

在上述J.Chem.Soc., (1964) 4782中记载的、由副反应等生成的杂质引起的五氟苯基镁溴化物的着色的问题可通过特开2000-191666号公报（公开日为2000年7月11日，对应的美国专利第6235222号）中记载的氟芳基卤化镁制造方法中的通过格利雅交换反应制备不含有着色成分等杂质的五氟苯基镁溴化物来解决。但是，在特开2000-191666号公报中对氟芳基卤化镁进一步与锡反应，以及，可作为具体的氟芳基金属化合物的中间体使用，可使用氟芳基卤化镁作为原料等内容没有任何记载。

另一方面，在有机金属（Organometallics.），(1998) 5492中记载的制造方法中，必须将反应体系冷却到 -78°C ，这在工业上实施是困难的。

因此，一种简便、廉价地制造和精制氟芳基金属化合物的方法的出现一直为人们所期待。

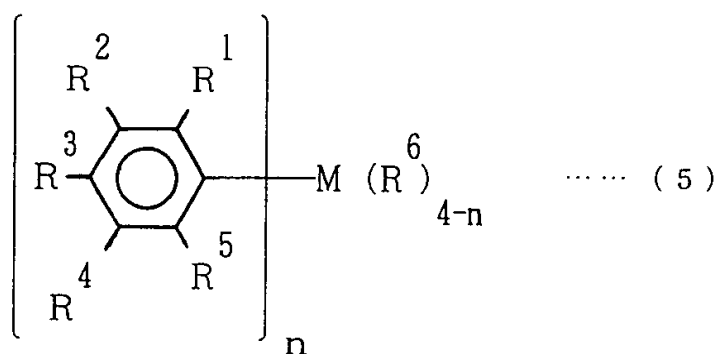
发明概要

本发明的目的在于提供一种能够简便并廉价地制造和精制不含杂质的着色少的氟芳基金属化合物的方法。

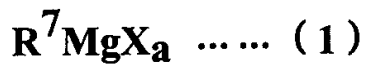
在本发明中，为了解决上述问题，在合成最终目的产物二（五氟苯基）二烷基锡的合成过程中的中间体，即五氟苯基镁溴化物时，对与上述现有的合成反应不同的合成路径进行了各种研究。结果找到了不易发生副反应、并且由生成的杂质引起的着色少的不同的合成路径。不同的合成路径具体地说是进行格利雅交换反应。同时，又完成了通过将用该不同合成路径（格利雅交换反应）合成的上述中间体五氟苯基镁溴化物进一步与二烷基锡二氯化物反应，高效地并且着色少地制备最终的目的产物二（五氟苯基）二甲基锡的合成路径的新设计。

上述中间体氟芳基卤化镁，具体地说是五氟苯基镁溴化物，由于本发明所采用的合成路径中不易发生副反应，所以得到的五氟苯基镁溴化物未着色。因此，该五氟苯基镁溴化物无需精制，可直接用于下一道工序。而且，进一步使上述氟芳基卤化镁与有机金属化合物反应时，即使进行一系列的工序，具体地说是连续工序，也可以得到着色少的最终目的产物氟芳基金属化合物，成为可以简化一系列工序的非常有效的合成路径。换句话说，在本发明的制造方法中，不对中间体氟芳基卤化镁，具体地说是五氟苯基镁溴化物进行精制，通过一系列工序进一步与有机金属化合物反应，可以得到最终目的产物氟芳基金属化合物，具体地说是二（五氟苯基）二烷基锡。更具体的构成如下所述。

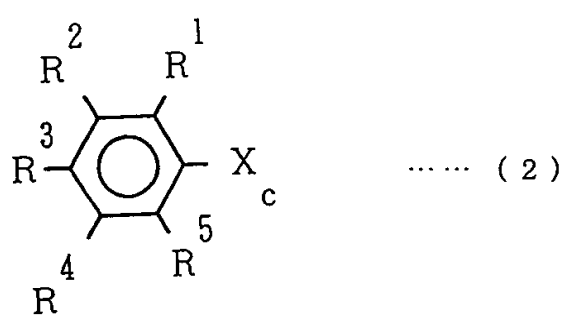
为了达到上述目的，本发明的通式（5）



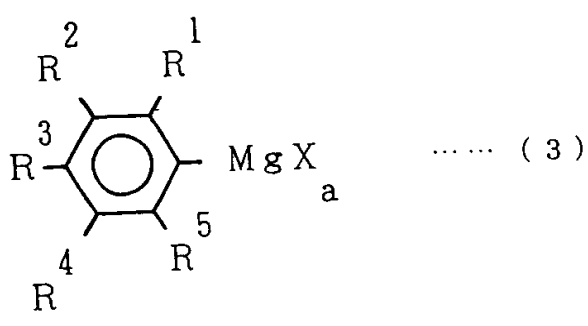
(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基, 并且该 $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子, M 表示IV族金属原子, R^6 表示烷基, n 是1~3。)表示的氟芳基金属化合物的制造方法的特征在于:为了解决上述课题, 将通式(1)



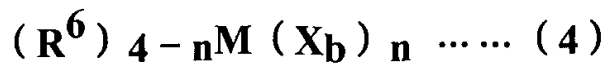
(式中, R^7 表示烷基, X_a 表示氟原子、溴原子或者碘原子)表示的烷基卤化镁, 与通式(2)



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基, 并且, 该 $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子, X_c 表示溴原子或者碘原子)表示的氟芳基卤化物在含有醚系溶剂的溶剂中反应, 得到通式(3)



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或烷氧基, 并且, 该 $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子, X_a 表示氟原子、溴原子或者碘原子)表示的氟芳基卤化镁, 再使该通式(3)表示的氟芳基卤化镁与通式(4)



(式中, R^6 表示烃基, n 为1~3, M 表示IV族金属原子, X_b 表示卤原子)表示的有机金属化合物反应。

本发明的氟化金属化合物的制造方法更具体的实施方案的特征在于, 上述通式(4)中的有机金属化合物中的金属原子为锡。

本发明的氟芳基金属化合物的制造方法更具体的实施方案的特征在于, 目的化合物氟芳基金属化合物是二(五氟苯基)二烷基锡。

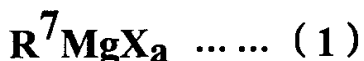
在本发明中, 通过预先进行格利雅取代反应, 制备氟芳基卤化镁, 这一特定的合成路径, 由于首先合成氟芳基卤化镁, 因此, 可以得到由副产物引起的着色少的氟芳基卤化镁。然后, 再通过以该着色少的氟芳基卤化镁作为中间原料, 进一步与有机金属化合物、具体地说是有机锡化合物反应, 可以得到作为最终目的产物的着色少的氟芳基金属化合物。反应之后, 为了分离目的产物氟芳基金属化合物和副产物卤化镁, 通过(a)使卤化镁从反应液中析出, 过滤析出物, 或者(b)用酸处理反应液简单除去杂质的精制方法, 这是本发明制造方法的优选方案。上述(a)的具体手段是加入不溶解卤化镁的溶剂己烷等的烃系溶剂, 使卤化镁以固体析出, 并进行过滤的手段。这样, 通过作为连续工序对进行格利雅交换反应, 与有机金属化合物反应得到的目的产物的即着色少的氟芳基金属化合物进行上述精制, 可简便并廉价地制造不含杂质的着色少的氟芳基金属化合物的同时, 简单并且廉价地对其精制。

发明详述

下面对本发明的实施方案进行说明。

本发明的氟芳基金属化合物的制造方法是烃基卤化镁和氟芳基卤化物在含有醚系溶剂的溶剂中反应, 具体地说进行格利雅交换反应, 再将得到氟芳基卤化镁与有机金属化合物反应的方法。

在本发明中, 作为起始原料采用的烃基卤化镁是通式(1)

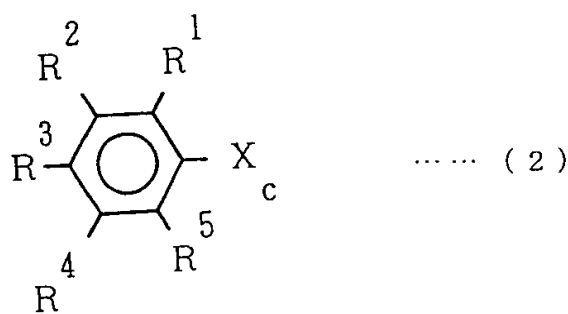


(式中, R^7 表示烃基, X_a 表示氯原子、溴原子或者碘原子)表示

的化合物。式中， R^7 表示的烃基具体地表示苯基等芳基、碳原子数为1~12的直链状或者支链状的烷基、碳原子数为3~12的环烷基以及碳原子数为2~12的直链状或支链状的链烯基、或者碳原子数为3~12的环状链烯基。作为上述烷基，具体可列举的有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基。作为上述链烯基具体可列举的有烯丙基。上述列举的烃基中，优选苯基、乙基、丙基、异丙基、环己基、烯丙基。另外，上述烃基也可以具有含有相对于本发明的反应和精制（处理）是不活泼的原子，例如氟原子、氮原子、氧原子、硫原子的官能团，即，不活泼的官能基团。作为该官能团，具体地说，可列举的有甲氧基、甲硫基、N, N-二甲基氨基、邻茴香基、对茴香基、三甲基甲硅烷氧基、二甲基叔丁基甲硅烷氧基和三氟甲基。

作为格利雅试剂的上述烃基卤化镁可以通过例如采用通常手段使对应的卤化烃和镁发生反应很容易地制备。作为烃基卤化镁，可举出例如乙基镁溴化物等烃基溴化镁。

本发明中作为起始原料采用的氟芳基卤化物是由通式（2）



（式中， $R^1 \sim R^5$ 分别独立地表示氢原子、氟原子、烃基或烷氧基，并且，该 $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子， X_c 表示溴原子或者碘原子）表示的化合物。式中， $R^1 \sim R^5$ 表示的取代基中的烃基具体地表示苯基等芳基、碳原子数为1~12的直链状或者支链状的烷基、碳原子数为3~12的环烷基以及碳原子数为2~12的直链状或支链状的链烯基、或者碳原子数为3~12的环状链烯基。作为上述烷基具体地可列举的有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊

基、叔戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基。作为上述链烯基具体地可列举的有烯丙基。另外，上述烃基也可以具有含有相对于本发明的反应和精制（处理）是不活泼的原子，例如氟原子、氮原子、氧原子、硫原子的官能团，即，不活泼的官能基团。作为该官能团，具体地说，可列举的有甲氧基、甲硫基、N, N-二甲基氨基、邻茴香基、对茴香基、三甲基甲硅烷氧基、二甲基叔丁基甲硅烷氧基和三氟甲基。

式中， $R^1 \sim R^5$ 表示的取代基中的烷氧基由通式（A）



表示，式中， R_a 表示的烃基具体地表示苯基等芳基、碳原子数为1~12的直链状或者支链状的烷基、碳原子数为3~12的环烷基以及碳原子数为2~12的直链状或支链状的链烯基、或者碳原子数为3~12的环状链烯基。另外，上述烃基也可以进一步具有含有相对于本发明的反应和精制（处理）不活泼的官能团。作为通式（A）表示的烷氧基，具体地可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、环己氧基、烯丙氧基和苯氧基。

因此，作为氟芳基卤化物具体地可列举的有溴五氟苯、碘五氟苯、1-溴-2, 3, 4, 5-四氟苯、1-溴-2, 3, 4, 6-四氟苯、1-溴-2, 3, 5, 6-四氟苯、1-碘-2, 3, 4, 5-四氟苯、1-碘-2, 3, 4, 6-四氟苯、1-碘-2, 3, 5, 6-四氟苯、1-溴-2, 3, 4-三氟苯、1-溴-2, 3, 5-三氟苯、1-溴-2, 4, 5-三氟苯、1-溴-2, 4, 6-三氟苯、1-溴-3, 4, 5-三氟苯、1-碘-2, 3, 4-三氟苯、1-碘-2, 3, 5-三氟苯、1-碘-2, 4, 5-三氟苯、1-碘-2, 4, 6-三氟苯和1-碘-3, 4, 5-三氟苯。

作为使上述烃基卤化镁和氟芳基卤化物发生反应时所采用的溶剂中所含的醚系溶剂，具体地可列举的有二甲基醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二异丁醚、二叔丁醚、二戊醚、二己醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1, 2-二甲氧基乙烷，以及1, 2-二乙氧基乙烷的链状醚系溶剂；四氢呋喃、四氢吡

喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环等环状醚系溶剂；茴香醚和苯乙醚等芳香族醚系溶剂。这些醚系溶剂可以只采用一种，也可以二种以上并用。上述所列的醚系溶剂中，从溶剂的方便性、容易反应、产率、目的产物的分离等方面考虑，更优选使用二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二异丁醚、二叔丁醚、叔丁基甲基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、茴香醚和苯乙醚等醚系溶剂。

另外，作为可与醚系溶剂并用的其他溶剂，具体地可列举的有戊烷、己烷、庚烷和辛烷等脂肪族烃系溶剂；环戊烷、环己烷、环庚烷和甲基环己烷的脂环族烃系溶剂；苯、甲苯和二甲苯等芳香烃系溶剂等。只要是不妨碍本发明反应的化合物，都可以使用。另外，也可以是市售的烃基溶剂Exxon公司制的IsoparC、IsoparE和IsoparG（均为注册商标）等烃基溶剂。作为含有醚系溶剂的溶剂，可以使用卤化烃和镁反应形成上述烃基卤化镁时所采用的溶剂。

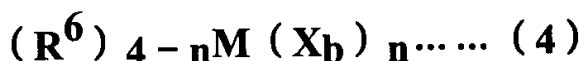
一般来说，在作为格利雅反应的氟芳基卤化物和镁发生反应制备氟芳基卤化镁时，由于在二异丙醚和二丁醚等溶剂中反应不进行（反应性降低），所以，通常作为溶剂使用二乙醚和四氢呋喃。但是，在本发明的制造方法中，在烃基卤化镁和氟芳基卤化物的格利雅交换反应中，即使在二异丙醚和二丁醚等溶剂中，反应也能进行。因此，不采用低沸点化合物的二乙醚和具有开环聚合性的四氢呋喃作为溶剂也可以。而且，由于通过进行格利雅交换反应，可以制备着色少的氟芳基卤化镁，因此其结果是可以得到着色少的氟芳基金属化合物。

混合上述烃基卤化镁和氟芳基卤化物的方法，可以采用例如在氟芳基卤化物或者其溶液中滴加烃基卤化镁溶液的方法；在烃基卤化镁的溶液中滴加氟芳基卤化物或其溶液的方法；在溶剂中滴加氟芳基卤化物或溶液和烃基卤化镁的溶液的方法等多种方法。

上述反应的反应条件优选烃基卤化镁和氟芳基卤化物的摩尔比为0.8:1~2.0:1，更优选为0.9:1~1.5:1。在该范围内，可以得到副产杂质少的、着色少的氟芳基卤化镁。溶剂的使用量为使得到的氟芳基卤化镁的浓度为0.1重量%~80重量%的量，优选使得到的氟芳基卤化镁的

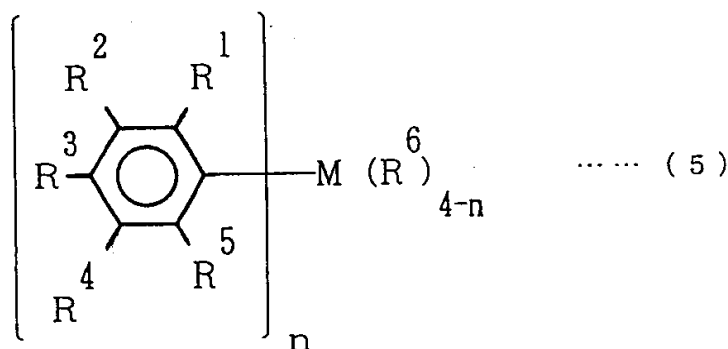
浓度为1.0重量%~70重量%的量。反应温度的下限值优选为-30℃以上，更优选为-20℃以上。反应温度的上限值优选为上述溶剂的回流温度以下，该回流温度超过200℃时，优选在200℃以下。反应时间可根据烷基卤化镁和氟芳基卤化物的组合以及反应温度等适当设定。另外，上述反应希望在氮气等惰性气体的气氛下进行。氟芳基卤化镁可以溶解于或悬浮于上述溶剂中的反应液（溶液或者悬浮液）的状态得到。而且，与氟芳基卤化镁同时副产的卤化烃（ R^7X_c ）即使不从反应体系中除去也可以进行下面的反应，但是，根据需要，也可从反应体系中除去。

本发明中作为原料使用的有机金属化合物为由通式（4）



（式中， R^6 表示烷基， n 为1~3， M 表示IV族金属原子， X_b 表示卤原子）表示的化合物。式中， R^6 表示的烷基具体地说可举出与上述 R^7 表示的烷基相同的取代基。在该取代基中，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。式中，作为 M 表示的IV族（短周期型；长周期型中的4族和14族）的金属原子，特别优选锡。而且，该有机金属化合物中的 X_b 优选氯原子或者溴原子。式中的 n 优选2。作为有机金属化合物可举出例如二氯化二甲基锡、二氯化二乙基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二甲基锡、二溴化二乙基锡和二溴化二丁基锡等有机金属氯化物。

通过使上述方法得到的氟芳基卤化镁与有机金属化合物在溶剂中发生反应，可以得到通式(5)



(式中, $R^1 \sim R^5$ 分别独立地表示氢原子、氟原子、烃基或烷氧基, 并且, 该 $R^1 \sim R^5$ 中的至少三个为氟原子, M 表示IV族金属原子, R^6 表示烃基, n 是1~3。)表示的氟芳基金属化合物。

氟芳基卤化镁和有机金属化合物混合的方法可以采用在氟芳基卤化镁的溶液, 即上述反应得到的反应液中添加有机金属化合物的方法; 向有机金属化合物中加入上述反应得到的反应液的方法等多种方法。另外, 有机金属化合物可以用溶剂稀释的溶液或者悬浮的悬浮液的状态。

上述反应的反应条件优选烃基卤化镁和有机金属化合物的摩尔比为0.1:1~10:1, 更优选为0.5:1~5:1。溶剂的使用量为使目的产物氟芳基金属化合物的浓度优选为0.1重量%~80重量%的量, 更优选使得到的氟芳基金属化合物的浓度为1.0重量%~70重量%的量。反应温度的下限值优选为 -30°C 以上, 更优选为 -20°C 以上。反应温度的上限值优选为上述溶剂的回流温度以下, 该回流温度超过 200°C 时, 优选在 200°C 以下。反应时间可根据烃基卤化镁和有机金属化合物的组合和反应温度等适当设定。氟芳基金属化合物可以溶解在上述溶剂中的反应液的状态得到。而且, 上述反应希望在氮气等惰性气体的气氛下进行。

通过上述方法得到的氟芳基金属化合物是具备至少一个芳基中的氢原子中的至少三个被氟原子取代的氟芳基的金属化合物。作为该氟芳基, 优选五氟苯基。上述式中的 n 优选是2。因此, 氟芳基金属化合物特别优选是二(五氟苯基)二甲基锡、二(五氟苯基)二丁基锡等二(五氟苯基)二烷基锡。

在上述方法中, 在得到目的产物氟芳基金属化合物的同时, 通式(6)



(式中, X_a 表示氟原子、溴原子或者碘原子, X_b 表示卤原子)表示的化合物卤化镁作为副产物, 以氟芳基金属化合物和卤化镁的醚系溶剂的溶液或者卤化镁析出形成的悬浮液的形式得到。

作为卤化镁具体地是选自氟氯化镁、氟溴化镁、氟碘化镁、二氯化

镁、氟溴化镁、氟碘化镁、二溴化镁、溴碘化镁、以及二碘化镁中的至少一种的化合物。即使在将它们混合的反应体系中，也可以适用本发明的制造方法。

作为含有上述的氟芳基金属化合物和卤化镁的溶液中所含的醚系溶剂，可举出使上述烃基卤化镁和氟芳基卤化物反应时所采用的溶剂中所含的醚。

为了从该溶液中除去上述卤化镁，在以溶液得到的情况下，优选的方案是通过(A)使卤化镁以固体析出并沉淀，除去，或者(B)用酸处理进行精制。在以悬浮液得到的情况下，优选的方案是通过(C)过滤，或者(B)用酸处理进行精制。这些处理可以只进行一种，或者两种以上组合进行。

(A)作为使卤化镁以固体析出并沉淀的具体方法，可举出例如，①混合不溶解卤化镁的溶剂(以下记作溶剂A)和上述溶剂的方法；②将从上述溶液中蒸馏除去醚系溶剂得到的残渣(浓缩液)与溶剂A混合的方法；③将具有高于上述溶液中所含醚系溶剂的沸点的沸点，并且不溶解卤化镁的溶剂(以下记作溶剂B)和该溶液混合后，从混合液中蒸馏除去醚系溶剂，根据需要冷却浓缩液的方法；④将溶剂B加热到高于上述溶液中所含醚系溶剂的沸点的温度后，向该溶剂B中加入该溶液，同时蒸馏除去醚系溶剂，根据需要冷却浓缩液的方法等。

作为上述溶剂A和溶剂B，具体地可举出戊烷、己烷、庚烷和辛烷等脂肪族烃系溶剂；环戊烷、环己烷、环庚烷和甲基环己烷等脂环族烃系溶剂等；苯、甲苯和二甲苯等芳香族烃系溶剂；二异丙醚和二丁醚等醚系溶剂。这些溶剂A和溶剂B可以只采用一种，或者两种以上并用。溶剂A和溶剂B相对于溶剂的用量可以是能使精制有效进行的量。溶剂A和溶剂B两种以上并用时，各种溶剂的比例可适当设定。而且，溶剂A和溶剂B可以是市售的作为烃系溶剂的IsoparC、IsoparE和IsoparG等烃系的混合溶剂。

在上述①和②的方法中，作为混合溶液和溶剂A的方法，既可以向溶液中加入溶剂A，也可以向溶剂A中加入溶液。溶液和溶剂A混合时

的温度具体地为 $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

在上述③的方法中，作为混合溶液和溶剂B的方法，既可以将溶剂B加入到溶液中，也可以将溶液加入到溶剂B中。溶液和溶剂B混合时的温度具体地为 $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

在上述②~④的方法中，作为蒸馏除去醚系溶剂的方法，具体地既可以采用在常压（大气压）下蒸馏溶液或者混合液的方法，也可以采用在减压下或者加压下加热该溶液或者混合液的方法。另外，在常压下蒸馏醚系溶剂时，加热温度在该醚系溶剂的沸点以上即可。在上述③和④的方法中，冷却蒸馏除去醚系溶剂得到的浓缩液时的冷却温度可被设定为使卤化镁充分析出的温度。

通过进行上述①~④的方法等，可以使卤化镁以固体析出并沉淀。该卤化镁可通过过滤含有氟芳基金属化合物和溶剂A或溶剂B的溶液（浓缩液）来分离并去除。由此，可以简单并廉价地精制氟芳基金属化合物。由此，可简单并廉价地制造氟芳基金属化合物。即，可以简单并廉价地得到不含杂质的高纯度氟芳基金属化合物。

作为（B）用酸处理的具体方法，可举出下面的方法：⑤上述溶液或者悬浮液与含酸水溶液混合搅拌后，静置混合液，由此分离含有氟芳基金属化合物的有机层和含有卤化镁和酸的水层，除去该溶液等。卤化镁溶解在含酸的水溶液中，但氟芳基金属化合物不溶解在该水溶液中。

作为上述所说的酸，可以使用无机酸和/或有机酸。具体地可举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和碳酸等无机酸；甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸和琥珀酸等有机酸。这些酸可以只使用一种，也可以以例如无机酸和有机酸组合等方式两种以上同时使用。作可用于本发明中的酸优选选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸和琥珀酸中的至少一种酸。上述所列的酸中，更优选选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、草酸、丙二酸和琥珀酸中的至少一种酸。为了使精制有效进行，酸的用量优选相对于溶液中所

含的卤化镁为0.01当量以上，更优选0.1当量以上。水溶液中的酸浓度和含酸水溶液的制备方法可适当确定。两种以上酸并用时各种酸的比例也可适当确定。

在上述⑤的方法中，作为混合溶液和含酸水溶液的方法，可以将该水溶液加入到溶液中，也可以将溶液加入到该水溶液中。溶液和含酸水溶液混合搅拌时的温度高于从溶液中析出氟芳基金属化合物的温度，优选在氟芳基金属化合物分解的温度以下。具体地优选 $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，进一步优选 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。溶液和含酸水溶液混合时的时间可适当设定。

分离有机层和水层时，可进行分液（油水分离）操作等简单的操作即可，分离有机层和水层的方法，以及，除去水层的方法，即，除去卤化镁和酸的方法并不限于上述方法。另外，在有机层中含有酸的情况下，根据需要，可进行采用例如水、碳酸钠水溶液、碳酸氢钠水溶液、氢氧化钠水溶液等水洗该有机层等的简单操作。水层中含有氟芳基金属化合物时，根据需要可进行采用适当溶剂从水层萃取（回收）等简单操作。在有机层中含有水的情况下，根据需要，在该有机层中加入例如无水硫酸镁等干燥剂除去（干燥）。上述⑤的方法等中，用酸处理溶液的方法可根据需要可以反复进行，以充分除去溶液中所含的卤化镁。

通过实施上述⑤的方法，可以分离除去卤化镁。由此，可以简单并廉价地制造氟芳基金属化合物。即，可以简单并廉价地得到不含杂质的高纯度氟芳基金属化合物。

下面通过实施例和比较例进一步详细说明本发明，但是，本发明并不受到其的任何限制。而且，实施例中的NMR（核磁共振）光谱数据在是 ^1H -NMR光谱数据时以四甲基硅烷（TMS）为参考物质，在是 ^{19}F -NMR光谱数据时以三氟乙酸为参考物质进行测定。参考物质的信号设定为0ppm。

[实施例1]

说明经由通过格利雅反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在装有回流冷却器、温度计、滴管、氮气导管和搅拌器的反应器中加入镁3.23克（0.133摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在反应器中加入作为溶剂的二异丙醚150毫升的同时，在滴管中加入溴乙烷13.43克（0.123摩尔）。在氮气气氛下，在室温下搅拌反应器的内容物，同时用时2小时从滴管滴加溴乙烷。滴加完毕后，再用30分钟在室温下搅拌进行熟化。另一方面，向滴管装入作为氟芳基卤化物的溴五氟苯29.99克（0.121摩尔）。

接着，在氮气气氛下，在室温下搅拌反应器的内容物的同时，用时2小时从滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，在室温下再搅拌30分钟，进行熟化。由此，得到以异丙基醚悬浮液形式的五氟苯基溴化镁。该反应液不带色。熟化结束后，不进行分离就向反应器中加入作为有机金属化合物的二氯化二丁基锡17.54克（0.058摩尔），在室温下搅拌3个小时。

反应结束后，过滤并除去析出的沉淀（氟溴化镁）。接着，向浓缩滤液得到的残渣中加入100毫升己烷，使残渣中所含的杂质析出后过滤，除去该杂质。接着，通过浓缩滤液，以无色液体形式得到31.24克作为氟芳基金属化合物的二（五氟苯基）二甲基锡。

用 ^{19}F -NMR装置的分析结果表明二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为95.4%，纯度为99.2%。得到的二（五氟苯基）二甲基锡的NMR光谱数据为：

^1H -NMR（苯-d₆, δ ）: 0.84（6H, t, J=7.2Hz）, 1.26（4H, m）, 1.50（8H, m）

^{19}F -NMR（苯-d₆, δ ）: -45.7, -74.4., -83.6.

[实施例2]

说明经由通过格利雅反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁10.00克（0.411摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在第一反应器中加入作为溶剂的二丁醚300毫升，同时向滴管中加入溴乙烷39.70克（0.364摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时2小

时由滴管滴加溴乙烷。滴加完后，再相同温度下搅拌30分钟进行陈化。另一方面，向滴管中加入溴五氟苯90.00克（0.364摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时，用时2小时由滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，在相同温度下搅拌一个小时，使其陈化。由此，得到五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。与实施例1同样，溶液未着色。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入38.60克（0.176摩尔）的作为有机金属化合物的二氯化二甲基锡，将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入二丁醚100毫升，同时向滴管加入上述五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时2小时由滴管滴加五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。滴加完成后，在同一温度下再搅拌1个小时。

反应结束后，过滤并除去析出的沉淀（氟溴化镁），由此，以无色的二丁醚溶液的形式得到作为氟芳基金属化合物的二（五氟苯基）二甲基锡。反应产率用 ^{19}F -NMR装置分析。即，采用对氟甲苯作为内部参照，在给定的条件下测定 ^{19}F -NMR。从得到的 ^{19}F -NMR的图表可以求出对氟甲苯的氟原子的积分值，和二（五氟苯基）二甲基锡中五氟苯基的邻位氟原子的积分值，由这两个积分值计算出二（五氟苯基）二甲基锡的量。其结果二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为97.5%，纯度为99.0%。

[实施例3]

说明经由通过格利雅反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁5.00克（0.206摩尔），将内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入二丁醚150毫升，同时向滴管中加入溴乙烷19.81克（0.182摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时2小时由滴管滴加溴乙烷。滴加完后，再在同一温度下搅拌30分钟进行陈化。另一方面，向滴管中加入溴五氟苯45.00克（0.182摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~

40℃，同时，用时2个小时由滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，在同一温度下搅拌一个小时，进行陈化。由此，得到五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。与实施例1和2同样，溶液未着色。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入19.30克（0.088摩尔）二甲基锡，将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入作为溶剂的己烷100毫升的同时，向滴管中加入上述五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时2个小时由滴管滴加五氟苯基溴化镁二丁醚溶液。滴加完成后，在同一温度下再搅拌1个小时。

反应结束后，过滤除去析出的沉淀（氟溴化镁）。接着，在减压下馏去滤液中的溶剂后，在得到的残渣中加入100毫升己烷，使残渣中所含的杂质析出后，过滤，除去该杂质。接着，通过浓缩滤液，得到39.5克二（五氟苯基）二甲基锡的无色液体。用¹⁹F-NMR装置分析的结果，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为93.0%，纯度为98.5%。

[实施例4]

说明经由通过格利雅反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁5.00克（0.206摩尔），将内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入叔丁基甲基醚88克，同时向滴管中加入溴乙烷21.47克（0.197摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用30分钟从滴管滴加溴化乙烷。滴加完后，再在上述温度下搅拌2个小时进行陈化。另一方面，向滴管中装入溴五氟苯45.00克（0.182摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时，用时30分钟由滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，再在同一温度下搅拌2个小时，进行陈化。由此，以叔丁基甲基醚的悬浮液形式得到五氟苯基溴化镁。反应液未着色。

在该反应器中加入叔丁基甲基醚80克，投入作为有机金属化合物的二氯化二甲基锡19.30克（0.088摩尔），在室温下搅拌3个小时。

反应结束后，过滤除去析出的沉淀（氟溴化镁），由此，以叔丁基甲基醚溶液的形式得到二（五氟苯基）二甲基锡。方法与实施例2同样的方法分析的结果表明，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为96.3%，纯度为99.0%。

[实施例5]

说明经由通过格利雅交换反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁4.78克（0.197摩尔），将内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入二乙醚70克，同时向滴管中装入溴乙烷21.47克（0.197摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时用时30分钟由滴管滴加溴乙烷。滴加完后，再在上述温度下搅拌2个小时进行陈化。另一方面，向滴管中装入溴五氟苯45.00克（0.182摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时，用时30分钟从滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，在同一温度下搅拌2个小时，进行陈化。由此，得到五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。反应液未着色。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入作为有机金属化合物的二氯化二甲基锡19.24克（0.088摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入二乙醚70克，同时向滴管装入上述五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时用时2个小时由滴管滴加五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。滴加完成后，在上述温度下再搅拌1个小时。由此，以溶解状态含有氟溴化镁的无色二乙醚溶液的形式得到作为氟芳基金属化合物的二（五氟苯基）二甲基锡。方法与实施例2同样的方法分析的结果，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为92.8%，纯度为98.4%。

[实施例6]

说明经由通过格利雅交换反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁4.78克（0.197摩尔），将

内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入二乙醚70克，同时向滴管装入溴化正丙烷24.23克（0.197摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时用时30分钟由滴管滴加溴化正丙烷。滴加完后，再在上述温度下搅拌2个小时进行陈化。另一方面，向滴管装入溴五氟苯45.00克（0.182摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时，用时30分钟从滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，在上述温度下再搅拌2个小时，进行陈化。由此，得到五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入作为有机金属化合物的二氯化二甲基锡19.26克（0.088摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入二乙醚70克，同时向滴管装入上述五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温为醚的回流温度，同时用时2个小时从滴管滴加五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。滴加完成后，在上述温度下再搅拌1个小时。由此，以含有溶解状态的氯溴化镁的无色二乙醚溶液形式得到作为氟芳基金属化合物的二（五氟苯基）二甲基锡。以与实施例2同样的方法分析的结果，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为93.2%，纯度为98.6%。

[实施例7]

说明经由通过格利雅交换反应得到的氟芳基卤化镁的反应工序。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁5.00克（0.206摩尔），将内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入二丁醚150毫升，同时向滴管装入溴乙烷21.22克（0.195摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时30分钟从滴管滴加溴乙烷。滴加完后，再在上述温度下搅拌2个小时进行陈化。另一方面，向滴管装入溴五氟苯45.00克（0.182摩尔）。

接着，在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时，用时30分钟由滴管滴加溴五氟苯。滴加结束后，再在同

一温度下搅拌2个小时，进行陈化。由此，以二丁醚溶液的形式得到五氟苯基溴化镁。反应液未着色。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入二氯化二甲基锡19.12克（0.087摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入作为溶剂的二丁醚100毫升，同时向滴管装入上述五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温30℃~40℃，同时用时2个小时从滴管滴加五氟苯基溴化镁的二丁醚溶液。滴加完成后，在上述温度下再搅拌1个小时。

接着，向滴管中加入作为含酸水溶液的1M盐酸水溶液250克。搅拌上述反应器的内容物，同时将滴管中的水溶液保持在40℃以下，用时1个小时滴加。滴加结束后，将反应器的内容物移入分液漏斗，静置，使有机层与水层分离，排出该水层。由此，以二丁醚溶液的形式得到作为氟芳基金属化合物的二（五氟苯基）二甲基锡。方法与实施例2同样的方法分析的结果，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为95.3%，纯度为98.8%。

[比较例1]

下面说明经由现有的格利雅试剂合成五氟苯基溴化镁，以及以此为原料制备二（五氟苯基）二甲基锡的合成例。

在与实施例1同样的第一反应器中加入镁9.73克（0.400摩尔），将内部充分用氮气置换。接着，在第一反应器中加入作为溶剂的二乙醚300毫升，同时向滴管装入作为氟芳基卤化物的溴五氟苯90.00克（0.364摩尔）。在氮气气氛下，搅拌第一反应器的内容物，保持内温为二乙醚的回流温度（35℃），同时用时2个小时从滴管滴加溴五氟苯。滴加完后，再在同一温度下搅拌3个小时进行陈化。由此，得到五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。该反应溶液可被认为是副反应产生的，呈黑色。

接着，在与实施例1同样的第二反应器中加入二氯化二甲基锡38.60克（0.176摩尔），将内部用氮气充分置换。接着，在第二反应器中加入二乙醚100毫升，同时用滴管加入上述五氟苯基溴化镁的二乙醚溶

液。在氮气气氛下，搅拌第二反应器的内容物，保持内温为二乙醚的回流温度，同时用时2个小时从滴管滴加五氟苯基溴化镁的二乙醚溶液。滴加完成后，在同一温度下再搅拌1个小时。

由此，以含有溶解状态的氯溴化镁的二乙醚溶液的形式得到二（五氟苯基）二甲基锡。但是，该二乙醚溶液由于含有副产的杂质而呈黑色。 ^{19}F -NMR装置的分析结果，二（五氟苯基）二甲基锡的产率以二氯化二甲基锡为基准为87.9%。

本发明详细说明的各项中所完成的具体实施方案和实施例仅用于清楚地说明本发明的技术内容，并不构成对本发明范围的限定，在本发明的构思和下面记载的权利要求书限定范围内可以进行各种任意变换。