(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4383895号
(P4383895)
(45)発行日　平成21年12月16日(2009.12.16)　(24)登録日　平成21年10月2日(2009.10.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 9/50	(2006.01)	C07F	9/50	
C07C 29/64	(2006.01)	C07C	29/64	
C07C 33/46	(2006.01)	C07C	33/46	
C07F 5/02	(2006.01)	C07F	5/02	B

請求項の数 14　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願2003-584069 (P2003-584069)
(86)(22)出願日	平成15年3月17日 (2003.3.17)
(65)公表番号	特表2005-522512 (P2005-522512A)
(43)公表日	平成17年7月28日 (2005.7.28)
(86)国際出願番号	PCT/EP2003/002739
(87)国際公開番号	WO2003/087113
(87)国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)
審査請求日	平成18年3月16日 (2006.3.16)
(31)優先権主張番号	102 16 998.5
(32)優先日	平成14年4月18日 (2002.4.18)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ｍｉｔ　ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ　Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ　Ｓｔｒ．　２５０，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100102842
弁理士　葛和　清司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】パーフルオロアルキルホスフィンの製造方法およびパーフルオロアルキル化反応体としてのこの使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

パーフルオロアルキルホスフィンの製造方法であって、少なくとも１種のフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランと少なくとも１種の水素化物イオンドナーとの反応を少なくとも含むことを特徴とする、前記製造方法。

【請求項２】

用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランが、一般式Ｉ

$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m} \qquad I$$

式中、１≦ｎ≦８であり、ｍは、各々の場合において、１、２または３である、
で表される化合物であることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。

【請求項３】

用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランが、ジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホラン、ジフルオロトリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホラン、トリフルオロビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランおよびジフルオロトリス（ｎ－ヘプタフルオロプロピル）ホスホランからなる群から選択された化合物であることを特徴とする、請求項１または２に記載の製造方法。

【請求項４】

反応を、反応媒体を用いずに行なうことを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

【請求項５】

水素化物イオンドナーが、ヒドロシラン、アルキルヒドロシラン、金属水素化物、ホウ化水素およびヒドロホウ酸塩からなる群から選択された化合物であることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

【請求項６】

アルキルヒドロシランがトリエチルシランまたはトリプロピルシランであることを特徴とする、請求項５に記載の製造方法。

【請求項７】

ホウ化水素が水素化ホウ素ナトリウムであることを特徴とする、請求項５に記載の製造方法。

【請求項８】

水素化物イオンドナーを、各々の場合において、用いるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランの量を基準として、等モル量で、または過剰に用いることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。

【請求項９】

反応混合物を、反応の間還流させることを特徴とする、請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

【請求項１０】

反応の継続時間が、０．５～２０時間であることを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の製造方法。

【請求項１１】

パーフルオロアルキルホスフィン（１種または２種以上）を、所望により減圧下で、蒸留により精製することを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。

【請求項１２】

少なくとも１種のトリス（パーフルオロアルキル）ホスフィンの、有機化合物のパーフルオロアルキル化への、パーフルオロアルキル化剤としての使用方法。

【請求項１３】

パーフルオロアルキル化を、塩基の存在下で行なうことを特徴とする、請求項１２に記載の使用方法。

【請求項１４】

有機化合物が、三配位有機ホウ素化合物および／またはカルボニル基を含む有機化合物であることを特徴とする、請求項１２または１３に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、パーフルオロアルキルホスフィンの製造方法であって、少なくとも１種のフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランと少なくとも１種の水素化物イオンドナーとを反応させることを少なくとも含む、前記製造方法および、パーフルオロアルキルホスフィンのパーフルオロアルキル化試薬としての使用に関する。

【０００２】

パーフルオロアルキルホスフィンは、自体公知である。数種の化合物は、対応するジフルオロトリス（パーフルオロアルキル）ホスホランをＰ［Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$］$_3$を用いて還元することにより、文献に記載されている方法により、得られる（J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, No. 11 (1995), １３３４～１３３７頁）。この方法における欠点は、特に、パーフルオロアルキルホスフィンの極めて低い収率および還元剤Ｐ［Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$］$_3$の比較的複雑な製造である。

【０００３】

従って、本発明の目的は、パーフルオロアルキルホスフィンの簡単であり、安価な製造を、良好な収率で可能にする方法を提供することにあった。パーフルオロアルキルホスフィンは、好ましくは、高純度で得られなければならない。

【０００４】

この目的は、本発明において、パーフルオロアルキルホスフィンの製造方法であって、少なくとも１種のフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランと少なくとも１種の水素化物イオンドナーとの反応を少なくとも含む、前記製造方法により、達成された。

【０００５】

フルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランを、当業者に知られている慣用の方法により、製造することができる。

これらの化合物を、好ましくは、V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, No.12 (1985), ２７１６～２７２０頁；N. Igantiev, P. Sartori, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), ５７～６１頁およびWO 00/21969に記載されているように、好適な出発化合物の電気化学的フッ素化により製造する。対応する記載を、参照により本明細書中に組み込み、開示の一部とみなす。

【０００６】

本発明において、１種または２種以上の水素化物イオンドナー、即ち１個または２個以上の水素化物イオン（H^-）を放出することができる化合物を、各々の場合において、個別に、または組み合わせて用いることができ、各々の場合において、１種のみの水素化物イオンドナーを用いることが、好ましい。

水素化物イオンドナーは、好ましくは、ヒドロシラン、アルキルヒドロシラン、金属水素化物、ホウ化水素(borohydride)およびヒドロホウ酸塩(hydroborate)からなる群から選択される。

【０００７】

本発明の方法において用いる水素化物イオンドナーが、アルキルヒドロシランである場合には、これは、好ましくは、トリエチルシランまたはトリプロピルシランである。

本発明の方法において用いる水素化物イオンドナーが、ホウ化水素である場合には、これは、好ましくは、水素化ホウ素ナトリウムである。

【０００８】

本発明の方法の好ましい態様において、一般式Ｉ

$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m} \qquad I$$

式中、１≦ｎ≦８、好ましくは１≦ｎ≦４であり、ｍは、各々の場合において、１、２または３である、

で表される少なくとも１種のフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホラン化合物を、本発明の方法に従って反応させる。

【０００９】

特に好ましいフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホラン化合物を、ジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホラン、ジフルオロトリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホラン、ジフルオロトリス（ｎ－ヘプタフルオロプロピル）ホスホランおよびトリフルオロビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランからなる群から選択することができる。

【００１０】

少なくとも１種のフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホラン化合物の反応を、好適な反応媒体中で、または反応媒体を存在させずに行なうことができる。本発明の方法による反応を、好ましくは、この方法の環境的均衡が、これにより改善され、費用が低減されので、反応媒体を用いずに行なう。

【００１１】

本発明の方法において用いられる水素化物イオンドナーを、好ましくは、各々の場合において、用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランの量に基づいて、過剰に用いて、所望のパーフルオロアルキルホスフィンへの完全な変換を確実にする。水素化物イオンドナーを、同様に、好ましくは、各々の場合において、用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランの量に基づいて、等モル量で用いることができる。

【００１２】

本発明の方法において、反応の間の温度および反応の継続時間を、例えば互いに依存さ

せて、並びに用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランおよび各々の場合において選択されるバッチの大きさに依存して、広範囲にわたり変化させることができる。各々の場合におけるパラメーターの最適な選択は、当業者により、簡単な予備実験により決定することができる。

【００１３】

本発明の方法の好ましい態様において、還流を、フルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランの反応の間に行なう。

反応の継続時間は、好ましくは、０．５～２０時間である。この継続時間は、トリエチルシランを水素化物イオンドナーとして用いる場合には、特に好ましくは３～１５時間であり、水素化ホウ素ナトリウムについて、特に好ましくは１～３時間である。

【００１４】

本発明の方法による１種または２種以上のパーフルオロアルキルホスフィンの製造に、所要に応じて、これらの化合物の、当業者に知られている慣用の方法による精製を続けることができる。

本発明の方法の好ましい態様において、製造したパーフルオロアルキルホスフィンを精製し、所望により減圧下で、および／または所望により不活性ガス雰囲気下で、所望により単一の、または複数の蒸留により、単離することができる。

【００１５】

パーフルオロアルキルホスフィンを製造するための本発明の方法により、これらの化合物の、高い収率における、および高純度における、安価な製造が可能になる。これは、さらに、用いられる水素化物イオンドナーが、大きい工業的規模においてさえも問題なく取り扱うことができる、商業的に入手できる、安価な化合物であるという事実により、区別される。出発化合物として用いられるフルオロ（パーフルオロアルキル）ホスホランを、同様に、電気化学的フッ素化により、安価に製造することができる。

【００１６】

さらに、本発明の方法を、溶媒を伴わずに行ない、これにより、パーフルオロアルキルホスフィンの製造費用をさらに低減し、本発明の方法の環境的な均衡を改善することができるのが、有利である。

驚異的なことに、また、トリス（パーフルオロアルキル）ホスフィンは、化学的基質のパーフルオロアルキル化に適することが、見出された。

【００１７】

パーフルオロアルキル化は、フッ素含有化合物、特に有機フッ素化合物の製造のための重要な方法である。通常用いられるパーフルオロアルキル化試薬は、ハロゲン化パーフルオロアルキル、特にパーフルオロアルキル非含有基の源として機能するヨウ化パーフルオロアルキルである（「有機フッ素化学。原理および商業的適用。(Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications.)」R.E. Banks編、Plenum Press, New York 1994; G.G. Furin, 「フッ素含有有機化合物の合成におけるハロゲン化パーフルオロアルキルの適用におけるいくつかの新たな観点(Some new aspects in the application of perfluoroalkyl halides in the synthesis of fluorine-containing organic compounds)」（論評）、Russ. Chem. Rev. （英訳）、69, No. 6 (2000), ４９１～５２２頁；N. O. Brace, 「ヨウ化パーフルオロアルキルを用いた合成。論評、第ＩＩＩ部(Syntheses with perfluoroalkyl iodides. A review, Part III)」、J. of Fluorine Chem., 108 (2001), １４７～１７５頁；N.O. Brace, 「ヨウ化パーフルオロアルキルを用いた合成。第ＩＩ部(Syntheses with perfluoroalkyl iodides. Part II)」、J. of Fluorine Chem. 96 (1999), １０１～１２７頁；N.O. Brace, 「ヨウ化パーフルオロアルキルからのパーフルオロアルキル基を用いた合成。実際の適用に対する強調についての合成的可能性の迅速な概観。第１部：アルケン、アルキンおよびアリル化合物(Syntheses with perfluoroalkyl radicals from perfluoroalkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds)」、J. of Fluorine Chem., 96 (1999), １～２５頁；V.N. Boiko, 「イオ

ン基パーフルオロアルキル化。第ＩＩ部(Ion-radical perfluoroalkylation. Part II)」、J. of Fluorine Chem., 69 (1994), ２０７～２１２頁）。

【００１８】

さらに、ハロゲン化パーフルオロアルキルは、パーフルオロアルキル、特にトリフルオロメチル基を含む有機金属化合物の製造のために用いられ、これは、これら自体、パーフルオロアルキル基を有機分子中に導入するために用いることができる（D.J. Burton, 「フッ素化有機金属：有機合成におけるパーフルオロアルキルおよび官能化されたパーフルオロアルキル有機金属試薬(Fluorinated organometallics: perfluoroalkyl and functionalised perfluoroalkyl organometallic reagents in organic synthesis)」、Tetrahedron, 48, No. 2 (1992), １８９～２７５頁）。

【００１９】

さらに、試薬ＴＭＳＣＦ$_3$は、求核トリフルオロメチル化のために開発された（G.K. Surya Prakash, 「制御された求核トリフルオロメチル化(Nucleophilic trifluoromethylation tamed)」、J. of Fluorine Chem., 112 (2001), １２３～１３１頁）。この求核パーフルオロアルキル化方法は、長鎖ヨウ化パーフルオロアルキルとテトラキス（ジメチルアミノ）エチレンとの、クロロトリメチルシランの存在下での反応により、他の有機および無機基質に拡張された（V.A. Petrov, Tetrahedron Letters, 42 (2001), ３２６７～３２６９頁）。

【００２０】

しかし、前述のパーフルオロアルキル化方法は、対応するハロゲン化パーフルオロアルキルが、極めて高価であるか、またはこれらの使用が、例えば化合物ＣＦ$_3$Ｂｒの場合におけるように、モントリオール議定書による極めて大きい制限と共に許可されているに過ぎないという欠点を有する。

【００２１】

これらの欠点の結果、J.R. Desmurs et al., 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, アブストラクト A23 およびA24に記載されているように、新規なパーフルオロアルキル化試薬が開発された。しかし、これらの試薬は、取り扱うのが困難である高度に揮発性の化合物であるＣＦ$_3$Ｈを用いて製造することができるに過ぎない。さらに、他の安定なパーフルオロアルキル化試薬は、求核トリフルオロメチル化のために開発され、これらの試薬の合成は、フルオラールのメチルヘミケタールから開始し、これは先ず、比較的複雑な方法において製造されなければならない。さらに、これらの試薬の使用は、トリフルオロメチル化に限定されている（G. Blond et al., Tetrahedron Letters, 42 (2001), ２４３７～２４７５頁；T. Billard et al., Eur. J. Org. Chem., 2001, １４６７～１４７１頁；T. Billard et al. Tetrahedron Letters, 41 (2000), ８７７７～８７８０頁；G. Blond et al., J. Org. Chem., 66, No. 14 (2001), ４８２６～４８３０頁）。

【００２２】

従って、本発明は、さらに、少なくとも１種のトリス（パーフルオロアルキル）ホスフィンを、化学的基質のパーフルオロアルキル化に用いることに関する。

パーフルオロアルキルホスフィンを用いた化学的基質のパーフルオロアルキル化には、パーフルオロアルキル化されるべき基質を少なくとも１種の塩基で、それぞれのパーフルオロアルキルホスフィンとの反応の前または反応中のいずれかに処理することが必要である。少なくとも１種のパーフルオロアルキルホスフィンを用いた、化学的基質のパーフルオロアルキル化を、好ましくは、少なくとも１種の塩基の存在下で行なう。

【００２３】

ここで、好ましいのは、強塩基、例えばカリウムｔｅｒｔ－ブトキシド、ｎ－ブチルリチウムおよび／またはグリニヤール試薬である。

パーフルオロアルキル化を、好ましくは、所要に応じて慣用の方法により乾燥した、好適な反応媒体、例えば環式または脂肪族エーテル、特にテトラヒドロフランまたはジエチルエーテル中で行なう。

【００２４】
好適な化学的基質は、好ましくは有機化合物、特に三配位有機ホウ素化合物およびカルボニル基を含む有機化合物である。
用いられる好ましい有機ホウ素化合物は、トリス（$C_{1\sim3}$）アルキルボレート、特に好ましくはホウ酸トリメチルである。
好ましいカルボニル基含有化合物は、随意に置換されたジアリールケトン化合物、特にベンゾフェノンである。
【００２５】
パーフルオロアルキルホスフィンを用いた化学的基質のパーフルオロアルキル化を、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、例えばアルゴンまたは窒素の下で行なうことができる。
トリス（パーフルオロアルキル）ホスフィンを、パーフルオロアルキル化試薬として用いることは、特に、これらの化合物が、多くの他のパーフルオロアルキル化試薬とは対照的に、安定な化合物であり、これにより、これらを、簡単かつ安全に取り扱うことができるため、有利である。
【００２６】
ＮＭＲスペクトルを、以下の周波数において、ブルーカーアバンス(Bruker Avance) ３００ＮＭＲ分光計の補助により、記録した：
^{1}Ｈについて３００．１ＭＨｚ
^{19}Ｆについて２８２．４ＭＨｚおよび
^{11}Ｂについて９６．３ＭＨｚ。
質量スペクトルを、ＡＭＤ　６０４機器を用いて測定した。
本発明を、例を参照して、以下に説明する。これらの例は、単に本発明を説明する作用を有し、一般的な本発明の思想を限定しない。
【００２７】
例
例１ａ：
トリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンの製造
５６．０ｇ（１３１．４ｍｍｏｌ）のジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホランおよび３８．０ｇ（３２６．８ｍｍｏｌ）のトリエチルシランを、ＦＥＰ（フルオロエチレンポリマー）フラスコ中で、１１０℃の浴温度において、１２時間激しく攪拌しながら還流させた。その後、反応混合物を、不活性雰囲気下で、大気圧の下で蒸留し、８１～８５℃の沸点範囲を有するフラクション４８．０ｇを、採集した。その後、このフラクションを、－２０℃に冷却し、下方の相（所望の生成物）を分離して除去した。４２．２ｇの事実上純粋なトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンが得られ、これは、用いたジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホランを基準として、８２．８％の収率に相当した。
【００２８】
得られた生成物を、^{19}Ｆ－、^{31}Ｐ－および^{1}Ｈ－ＮＭＲ分光法および質量分光法により特徴づけした：
^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒$CDCl_3$、内部基準CCl_3F）
－８２．４　ｄｔ（CF_3）；－１０６．５　ｄｑ（CF_2）；$J^{2}_{P,F}$＝４９．３Ｈｚ；$J^{3}_{P,F}$＝１５．８Ｈｚ；$J^{3}_{F,F}$＝３．１Ｈｚ
^{31}Ｐ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒$CDCl_3$、基準８５重量%H_3PO_4）
１３．３　ｓｅｐ　ｏｆ　ｄｅｃ
【００２９】
観測された化学シフトの値は、J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, No. 11 (1995), １３３４～１３３７頁により、刊行物中に開示された値に相当する。
高解像度質量スペクトル：

計算値（Ｍ＋）：３８７．９４９８１２
観測値（Ｍ＋）：３８７．９４９８４２
【００３０】
例１ｂ：
トリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンの製造
２３０．０ｇ（０．５４ｍｏｌ）のジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホランおよび４１．２ｇ（１．０８９ｍｏｌ）の水素化ホウ素ナトリウムを、ガラスフラスコ中で、約１１０℃の浴温度において、激しく撹拌しながら３時間還流させた。その後、反応混合物を、減圧（２ｋＰａ）下で蒸留し、生成物の２つのフラクションを、それぞれ－７８℃および－１９５℃の温度において、コールドトラップ中に採集した。さらなる精製のために、両方のトラップからの混ぜ合わせた生成物を、大気圧下で、不活性ガス雰囲気下で蒸留し、８５～８７℃の沸点範囲におけるフラクションを、採集した。１９４．０ｇの純粋なトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンが、得られた。収率は、用いたジフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホランの量を基準として、９３％であった。
得られた生成物を、^{19}Ｆ－および^{31}Ｐ－ＮＭＲ分光法により特徴づけした。観測された化学シフトは、例１ａからのものに相当する。
【００３１】
例２：
トリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスフィンの製造
１９．７ｇ（２７．１３ｍｍｏｌ）のジフルオロトリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランおよび１０．０ｇ（８６．０ｍｍｏｌ）のトリエチルシランを、激しく撹拌しながら１５時間、ＦＥＰフラスコ中で、約１４０℃の浴温度で還流させた。その後、反応混合物を、減圧（１．７３ｋＰａ）の下で蒸留し、８７℃の沸点を有するフラクションを、採集した。１５．０ｇのトリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスフィンの透明な、無色の液体が、得られた。収率は、用いたジフルオロトリス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランの量を基準として、８０．３％であった。
【００３２】
得られた生成物を、^{19}Ｆ－および^{31}Ｐ－ＮＭＲ分光法により特徴づけした：
^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒ＣＤＣｌ$_3$、内部基準ＣＣｌ$_3$Ｆ）
－８１．４　ｔ（ＣＦ$_3$）；－１０２．２　ｄｍ（ＣＦ$_2$）；－１１８．９　ｄｍ（ＣＦ$_2$）；－１２６．３　ｍ（ＣＦ$_2$）；Ｊ$^{2}_{P,F}$＝３７．７Ｈｚ；Ｊ$^{3}_{P,F}$＝３５．２Ｈｚ；Ｊ$^{4}_{F,F}$＝９．６Ｈｚ
^{31}Ｐ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒ＣＤＣｌ$_3$、基準８５重量％Ｈ$_3$ＰＯ$_4$）
２３．３　ｍ
観測された化学シフトの値は、J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, No. 11 (1995), １３３４～１３３７頁により、刊行物中に開示された値に相当する。
【００３３】
例３：
ビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスフィンの製造
４．６ｇ（８．７ｍｍｏｌ）のトリフルオロビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランおよび４．３２ｇ（２７．３ｍｍｏｌ）のトリプロピルシランを、激しく撹拌しながら３時間、ＦＥＰフラスコ中で、約７０℃の浴温度で還流させた。その後、反応混合物を、大気圧の下および不活性ガス雰囲気の下で蒸留し、沸点範囲１３０～１３５℃におけるフラクションを、採集した。３．０ｇのビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスフィンの透明な、無色の液体が、得られた。収率は、用いたトリフルオロビス（ｎ－ノナフルオロブチル）ホスホランの量を基準として、７３．３％であった。
【００３４】

得られた生成物を、^{19}Ｆ－および^{31}Ｐ－ＮＭＲ分光法により特徴づけした。スペクトルを、純粋な液体について、外部ロックとしてアセトニトリル－$Ｄ_3$フィルムおよび外部基準として$ＣＣｌ_3Ｆ$または$Ｄ_2Ｏ$に溶解した８５％$Ｈ_3ＰＯ_4$を有するＦＥＰ管を用いて、測定した。

^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
－８１．６　ｍ（$ＣＦ_3$）；－１２０．２　ｍ（$ＣＦ_2$）；－１２１．１　ｍ（$ＣＦ_2$）；－１２６．０　ｍ（$ＣＦ_2$）
^{31}Ｐ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
１４０．０　ｄｍ；$Ｊ^1{}_{Ｐ,Ｈ}$＝１０２５Ｈｚ

【００３５】

例４：
ベンゾフェノンのパーフルオロアルキル化

５．８１ｇ（１４．９７ｍｍｏｌ）のトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンを、不活性ガス雰囲気下で、１．６８ｇ（１４．９７ｍｍｏｌ）のカリウムｔｅｒｔ－ブトキシドおよび２．７２ｇ（１４．９３ｍｍｏｌ）のベンゾフェノンを２０$ｃｍ^3$の乾燥テトラヒドロフランに溶解した溶液に、反応混合物の温度が約２０℃であるような速度で水浴を用いて冷却しながら加えた。その後、反応混合物を、さらに１時間室温で攪拌し、２０$ｃｍ^3$のＨＣｌの０．１Ｎ溶液を加え、混合物を２回、各々の回において７５$ｃｍ^3$のジエチルエーテルで抽出した。混ぜ合わせた抽出物を３回、各々の回において２０$ｃｍ^3$の水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。その後、溶媒を蒸留して除去し、所望の生成物を、ｎ－ヘキサンから結晶させ、８２～８３℃の範囲内の融点を有する、２．８ｇの２，２，３，３，３－ペンタフルオロ－１，１－ジフェニルプロパン－１－オールが得られた。

収率は、用いたベンゾフェノンの量を基準として、６２％であった。

【００３６】

得られた生成物を、^{19}Ｆ－および^{1}Ｈ－ＮＭＲ分光法並びに高解像度質量分光法並びに元素分析により、特徴づけした：

^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒$ＣＤＣｌ_3$、内部基準$ＣＣｌ_3Ｆ$）
－７７．６　ｓ（$ＣＦ_3$）；－１１６．９　ｍ（$ＣＦ_2$）
^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：
（溶媒$ＣＤＣｌ_3$、基準ＴＭＳ）
７．５３－７．６７　ｍ（２Ｈ）、７．３０－７．４７　ｍ（３Ｈ）、２．８５　ｂｒ．ｓ（ＯＨ）

【００３７】

観測された融点および化学シフトは、L.S. Chen et al., J. of Fluorine Chem., 20 (1982), ３４１～３４８頁により、刊行物中に開示された値に相当する。

高解像度質量スペクトル：
計算値（Ｍ＋）：３０２．０７３００６
観測値（Ｍ＋）：３０２．０７３１１５
元素分析：
観測値：Ｃ　５９．６７％；Ｈ　３．６２％
$（Ｃ_6Ｈ_5）_2Ｃ（ＯＨ）Ｃ_2Ｆ_5$についての計算値：Ｃ　５９．６１％；Ｈ　３．６７％

【００３８】

例５：
ペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸カリウム（$Ｃ_2Ｆ_5$）$ＢＦ_3Ｋ$
ａ）

９．７８ｇ（２５．２１ｍｍｏｌ）のトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンを、不活性ガス雰囲気下で、３０ｍｍｏｌのｎ－ブチルリチウム（シクロヘキサンに溶解した

２Ｍ溶液の１５ｃｍ^3）を７０ｃｍ^{3}の乾燥ジエチルエーテルに溶解した、攪拌した溶液に、反応混合物の温度が約－６０℃であるような速度で冷却しながら、ゆっくりと加えた。その後、反応混合物を、さらに３０分間－５５℃で攪拌し、３．３１ｇ（３１．８５ｍｍｏｌ）のホウ酸トリメチル（$CH_3O)_3B$を５ｃｍ^{3}の乾燥ジエチルエーテルに溶解した溶液を、加えた。

【００３９】

得られた反応混合物を、室温とし、３０ｃｍ^{3}のフッ化水素酸（４８％水溶液）を加え、その後混合物を、室温でさらに１０時間攪拌した。その後、１０．０ｇ（１２８ｍｍｏｌ）の二フッ化水素カリウムを加え、混合物を、室温でさらに１０時間攪拌した。有機相を、分離して除去し、固体炭酸カリウム上で攪拌することにより中和し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。その後、溶媒を蒸留して除去し、得られた残留物を、最小の可能な量のテトラヒドロフランに溶解した。次に、クロロホルムの添加により、固体が沈殿し、これを濾別し、乾燥し、３．３０ｇのペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸カリウムが、白色固体の形態で得られた。収率は、用いたトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンを基準として、５８％であった。

【００４０】

得られた生成物を、^{11}Ｂ－および^{19}Ｆ－ＮＭＲ分光法並びに元素分析により、特徴づけした：

^{11}Ｂ－ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：

（溶媒アセトン－Ｄ６、内部基準$BF_3O(C_2H_5)_2$）：

０．２　ｔｑ；$J^1_{B,F}$＝４１．０Ｈｚ；$J^2_{B,F}$＝２０．０Ｈｚ

^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル；δ、ｐｐｍ：

（溶媒アセトン－Ｄ６、内部基準CCl_3F）

－８３．３　ｑ（CF_3）；－１３６．２　ｑ（CF_2）；－１５３．５　ｑ（BF_3）；$J^1_{B,F}$＝４１．２Ｈｚ；$J^2_{B,F}$＝１９．９Ｈｚ；$J^4_{F,F}$＝４．９Ｈｚ

元素分析：

観測値：Ｃ　１０．５６％

計算値（（C_2F_5）BF_3Ｋについて）：Ｃ　１０．６３％

【００４１】

ｂ）

ペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸カリウム（C_2F_5）BF_3K

２０．８１ｇ（５３．６３ｍｍｏｌ）のトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンを、不活性ガス雰囲気下で、６０ｍｍｏｌの塩化メチルマグネシウム（テトラヒドロフランに溶解した３Ｍ溶液の２０ｃｍ^3）を１００ｃｍ^{3}の乾燥テトラヒドロフランに溶解した、攪拌した溶液に、反応混合物の温度が約－６０℃であるような速度で冷却しながら、ゆっくりと加えた。その後、反応混合物を、さらに３０分間－５５℃で攪拌し、６．２４ｇ（６０．０４ｍｍｏｌ）のホウ酸トリメチル（$CH_3O)_3B$を加えた。得られた反応混合物を、室温とし、２５ｃｍ^{3}のフッ化水素酸（４８％水溶液）を加え、その後混合物を、室温でさらに１０時間攪拌した。

【００４２】

その後、１５．０ｇ（１９２ｍｍｏｌ）の二フッ化水素カリウムを加え、混合物を、室温でさらに１０時間攪拌した。有機相を、分離して除去し、固体炭酸カリウム上で攪拌することにより中和し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。その後、溶媒を蒸留して除去し、得られた残留物を、最小の可能な量のテトラヒドロフランに溶解した。次に、クロロホルムの添加により、固体が沈殿し、これを濾別し、乾燥し、６．３０ｇのペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸カリウムが、白色固体の形態で得られた。収率は、用いたトリス（ペンタフルオロエチル）ホスフィンを基準として、５２％であった。

【００４３】

得られた生成物を、^{11}Ｂ－および^{19}Ｆ－ＮＭＲ分光法により、特徴づけした。対応するシグナルは、５ａの下に述べたシグナルに相当した。

【００４４】
例６：
１．９２５ｇ（２０．５３ｍｍｏｌ）のテトラフルオロホウ酸リチウムＬｉＢＦ$_4$を、１０ｃｍ^{3}の乾燥炭酸ジメチルに溶解した。４．６３９ｇ（２０．５３ｍｍｏｌ）のペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸カリウム（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）ＢＦ$_3$Ｋを１９ｃｍ^{3}の乾燥炭酸ジメチルに溶解した溶液を、室温で攪拌しながら加えた。ＫＢＦ$_4$の白色沈殿を、濾別した。溶媒を、減圧（１．３Ｐａ）の下で除去した。残留物（５．５２５ｇ、収率：９５％）は、炭酸ジメチルとの複合体（１：１）としてのペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸リチウム（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）ＢＦ$_3$Ｌｉ・（ＣＨ$_3$Ｏ）$_2$ＣＯからなっていた。
【００４５】
構造を、^{19}Ｆ－、^{11}Ｂ－および^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより確認した。
^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、δ、ｐｐｍ
（溶媒：アセトニトリル－ｄ$_3$、基準：ＴＭＳ）：
３．７４　ｓ、（ＣＨ$_3$Ｏ）$_2$ＣＯ。
^{11}Ｂ－ＮＭＲスペクトル、δ、ｐｐｍ
（溶媒：アセトニトリル－ｄ$_3$、基準：ＢＦ$_3$・ＯＥｔ$_2$外部）
－０．１　ｔｑ；Ｊ^1$_{B,F}$＝４０．４Ｈｚ；Ｊ^2$_{B,F}$＝１９．９Ｈｚ。
^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトル、δ、ｐｐｍ
（溶媒：アセトニトリル－ｄ$_3$、基準：ＣＣｌ$_3$Ｆ内部）
－８３．２７　ｑ（ＣＦ$_3$）；－１３６．１４　ｑ（ＣＦ$_2$）；－１５４．０３　ｑ（ＢＦ$_3$）；Ｊ^1$_{B,F}$＝４１．２Ｈｚ；Ｊ^2$_{B,F}$＝１９．９Ｈｚ；Ｊ^4$_{F,F}$＝４．９Ｈｚ。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴェルツービーアマン, ウルス
ドイツ連邦共和国 ６４６４６ ヘッペンハイム、レーベンシュトラーセ １０３
(72)発明者 イグナティフ, ニコライ
ドイツ連邦共和国 ４７０５８ デュースブルク、プリンツェンシュトラーセ １０４
(72)発明者 ヴァイデン, ミヒャエル
ドイツ連邦共和国 ６４２８５ ダルムシュタット、ラングゲッサーヴェーク ４８
(72)発明者 シュミット, ミヒャエル
ドイツ連邦共和国 ６４３４２ ゼーハイムーユーゲンハイム、ヴァインベルクシュトラーセ ４１
(72)発明者 ハイダー, ウド
イギリス国 ウィンチェスター エスオー２２ ４エイチゼット、ウィントワース グレンジ ４
(72)発明者 ミラー, アレクセイ
ドイツ連邦共和国 ４６０５８ デュースブルク、プリンツェンシュトラーセ ３５
(72)発明者 ヴィルナー, ヘルゲ
ドイツ連邦共和国 ４５４８１ ミュールハイム／ルーア、フェーレンカンプ ３
(72)発明者 ザルトリ, ペーター
ドイツ連邦共和国 ８６９１９ ウッティンク、ツア ルートヴィヒシェーヘ ２８

審査官 関 美祝

(56)参考文献 KAMPA Ｊ Ｊ, ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, ドイツ, VERLAG CHEMIE, １９９５年, V34 N11, P1241-1244

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 9/00-19/00
C07B 31/00-63/04
C07C 01/00-409/44