

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-505939

(P2004-505939A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/363	C O 7 C 51/363	4 H O O 6
C07C 51/377	C O 7 C 51/377	4 H O 3 9
C07C 53/21	C O 7 C 53/21	
C07C 57/54	C O 7 C 57/54	
C07C 69/653	C O 7 C 69/653	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-517463 (P2002-517463)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ
(86) (22) 出願日	平成13年8月6日 (2001.8.6)		ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル リュージュ プランス アルペール 3 3
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月7日 (2003.2.7)	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/009081	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(87) 国際公開番号	W02002/012160	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)	(74) 代理人	100065189 弁理士 宍戸 嘉一
(31) 優先権主張番号	00/10413	(74) 代理人	100074228 弁理士 今城 俊夫
(32) 優先日	平成12年8月7日 (2000.8.7)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 フロオロ有機化合物の合成方法

(57) 【要約】

本発明は、特に、2位置に弗素置換体を含む2,3-不飽和フルオロ有機カルボニル化合物の合成での前駆体として使用できるハロフルオロ有機化合物の合成の為の弗素化方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $\text{HR} \quad \text{R} \quad \text{C} - \text{CXF} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{I})$

(式中、Xはハロゲン原子を表し、Y、R 及びR は置換体を表す)

のハロフルオロ有機化合物の合成の為の弗素化方法であって、弗化水素を、 $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{C} = \text{CX} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{II})$ 及び $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{HC} - \text{CX}_1\text{X}_2 - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{III})$ (式中、X₁とX₂はハロゲン原子を表す) から選ばれる一般式に相当する有機化合物と反応させる事の特徴とする方法。

【請求項 2】

Yが、水素、アルキル、ハロアルキル、アリアル、OH、OR、NH₂、NHR、NR₂ 及びSR (ここで、Rは水素以外の原子を表す) から選ばれる置換体を表す、請求項 1 に記載の弗素化方法。 10

【請求項 3】

Yを含む有機化合物がカルボン酸及びカルボン酸エステルから選ばれる、請求項 2 に記載の弗素化方法。

【請求項 4】

R とR が水素原子を表す、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の弗素化方法。

【請求項 5】

反応が弗素化触媒の存在下で行われる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の弗素化方法。 20

【請求項 6】

工程 (a) を含む、一般式： $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{C} = \text{CF} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{IV})$ のフルオロ有機化合物の合成方法であって、一般式： $\text{HR} \quad \text{R} \quad \text{C} - \text{CXF} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{I})$ (式中、Xはハロゲン原子を表し、Y、R 及びR は置換体を表す) のハロフルオロ有機化合物を含む前駆体が脱ハロゲン化水素反応に掛けられる事の特徴とする方法。

【請求項 7】

該前駆体が本質的にハロフルオロ有機化合物から成る、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

Yが、水素、アルキル、ハロアルキル、アリアル、OH、OR、NH₂、NHR、NR₂ 及びSR (Rは水素以外の原子を表す) から選ばれる置換体を表す、請求項 6 又は 7 に記載の方法。 30

【請求項 9】

該前駆体が、2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸及び 2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸のエステルから選ばれる、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

該前駆体が、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の弗素化方法によって得られる、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる、一般式： $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{C} = \text{CF} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{IV})$ のフルオロ有機化合物の、フルオロポリマー又はフルオロオリゴマーの製造方法におけるモノマーとしての使用。 40

【請求項 12】

一般式： $\text{HR} \quad \text{R} \quad \text{C} - \text{CXF} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y}(\text{I})$ (式中、Xはハロゲン原子を表し、Y、R 及びR は置換体を表す) のハロフルオロ有機化合物から本質的に成る有機生成物。

【請求項 13】

2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸のエステル。

【請求項 14】

カルボン酸のカルボキシル基が、塩素及び弗素から選ばれる少なくとも一種の置換体を含むラジカルでエステル化される、請求項 13 に記載のエステル。 50

【請求項 15】

2 - クロロ - 2 - フルオロプロピオン酸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、ハロフルオロ有機化合物、特に、フルオロ有機化合物の合成において前駆体として使用できるハロフルオロ有機化合物の合成の為の弗素化方法に関する。又、本発明は、或種のハロフルオロ有機化合物、フルオロ有機化合物の合成方法及び合成中間体、特に(コ)モノマーとしての前記フルオロ有機化合物の使用に関する。

(発明の背景)

2 位に弗素置換体を含む 2, 3 - 不飽和有機カルボニル化合物、例えば、2 - フルオロプロペン酸誘導体は、有機化合物の合成において、特に、例えば、高い機械的強度の合成ガラスの製造又は光ファイバーの製造において使用できるフルオロオリゴマー又はフルオロポリマーの製造での中間体として使用する事ができる。

【0002】

総説の論文(ボグスラブスカヤ等、ロシア化学レビュー、59(9)、1990、906~917頁)は、2 - フルオロプロペン酸誘導体の合成方法を記載している。この論文に記載されている様々方法は、然しながら、多くの欠点、例えば、特に、2 - フルオロプロペン酸誘導体の不十分な全体の収率、多数の工程、2 - フルオロプロペン酸誘導体の前駆体の入手の困難さ、或いは入手が困難で高価な反応体、例えば、中間ハロゲン化合物の使用と言った欠点を示す。

(発明の開示)

本発明は、2 位に弗素置換体を含む 2, 3 - 不飽和有機カルボニル化合物、特に、上述の欠点を示さない 2 - フルオロ - 2 - アルケン酸誘導体の合成の為の効率的な方法を提供する事を目的とするものである。又、本発明は、有機カルボニル化合物の効率的な前駆体を提供する事を目的とするものであって、前記前駆体は、簡単に手に入れる事のできる生成物から経済的に得ることができる。

【0003】

従って、本発明は、一般式： $\text{HR} \quad \text{R} \quad \text{C} - \text{C} \text{X} \text{F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{I})$ (式中、X はハロゲン原子を表し、Y、R 及び R は置換体を表す) のハロフルオロ有機化合物の合成の為の弗素化方法であって、弗化水素を、 $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{C} = \text{C} \text{X} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{II})$ 及び $\text{R} \quad \text{R} \quad \text{HC} - \text{C} \text{X}_1 \text{X}_2 - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{III})$ (式中、X₁ と X₂ はハロゲン原子を表す) から選ばれる一般式に相当する有機化合物と反応させる方法に関する一般式 (I) (式中 X はハロゲン原子を表す) のハロフルオロ有機化合物は、2 位に弗素置換体を含む 2, 3 - 不飽和有機カルボニル化合物の効率的な前駆体である事が分かった。本発明の弗素化方法は、高収率で且つ経済的で容易に入手できる出発物質と反応体から高い選択率で前記ハロフルオロ有機化合物の入手を可能とする。

【0004】

本発明において、「ハロゲン原子」及び「ハロ」という用語は、特に、塩素、臭素及び沃素を表すものである。塩素と臭素はこれらのハロゲンの中でも好ましいものである。塩素は特に好ましい。

本発明において、Y は置換体を表す。異なる一般式を持つ二つの化合物の間では、Y は必ずしも同じである必要はなく、任意に、Y が本発明における化学反応中に変性を受ける事は可能である。Y は、例えば、水素、アルキル、ハロアルキル、アリール、OH、OR、NH₂、NHR、NR₂ 及び SR (ここで、R は水素以外の置換体を表す) から選択することができ、例えば、アルキル基、アルケニル基及びアリール基から選ばれても良い。Y を含む有機化合物は、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミド及びチオエステルから選ばれる。本発明においては、Y を含む有機化合物は、カルボン酸、エステル、アミド及びチオエステルから選ばれる。好ましくは、カルボン酸及びエステルから選ばれる。

10

20

30

40

50

【0005】

本発明において、R 及びR は、種々の化合物における置換体を表すものである。R 及びR は同じである事も出来るし異なる事も出来る。選択的形態においては、R 及びR 置換体は、水素と、弗素、塩素、臭素及び沃素原子から選ばれる。これらの置換体は、好ましくは、水素、弗素及び塩素から選ばれる。その他の選択形態では、R 及びR 置換体は、水素と、炭化水素置換体、例えば、アルキル基、アルケニル基又はアリール基から選ばれる。本発明の目的の為に、R 及びR が水素原子を表す化合物が好ましい。

【0006】

本発明の弗素化方法の第一の好ましい選択的形態においては、有機化合物は、上述の置換体を付加的に保有する事のできるカルボン酸である。その様なカルボン酸の特に好ましい例としては、2, 2 - ジハロプロピオン酸及び2 - ハロプロピオン酸が挙げられる。

2, 2 - ジクロロプロピオン酸は2, 2 - ジハロプロピオン酸として最適である。これは、2, 2 - ジクロロプロピオン酸が除草剤として市販されているからである。従って、工業的な量で簡単に入手可能であり、容易な合成方法、例えば、特に、JP - A - 45 / 039804に開示されている様なプロピオン酸の塩素化が利用できる。

【0007】

2 - クロロプロペン酸は2 - ハロプロペン酸として最適である。これは、例えば、BE - 786464及びBE - 817678に開示されている方法によってアクリル酸から容易に得ることができる。

第二に好ましい選択的形態では、本発明の弗素化方法は、弗化水素と、上述のカルボン酸のエステルとの反応による2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸のエステルの製造に適用される。

この場合、カルボン酸のカルボキシル基は、一般的に、少なくとも1個、多くの場合、少なくとも2個の炭素原子を含むラジカルでエステル化される。カルボン酸のカルボキシル基は、一般的に、多くとも20個、多くの場合、多くとも12個の炭素原子を含むラジカルでエステル化される。ラジカルは、塩素及び弗素から選ばれる少なくとも一種の置換体を含む場合がある。選択的形態では、ラジカルは少なくとも一種のトリクロロメチル基を含むアルキル鎖である。この選択的形態においては、ラジカルは、好ましくは、2, 2, 2 - トリクロロエチルラジカルである。その他の選択的形態では、ラジカルは少なくとも一種のトリフルオロメチル基を含むアルキル鎖である。この選択的形態においては、ラジカルは、好ましくは、2, 2, 2 - トリフルオロエチルラジカル及び1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピルラジカルから選ばれる。エステルは、通常の方法、例えば、カルボン酸又はこのカルボン酸から誘導された酸ハロゲン化物と、所望のラジカルの相当するアルコールとの反応によって得ることができる。

【0008】

又、2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸のエステルも、本発明の弗素化方法により得られる2 - ハロ - 2 - フルオロカルボン酸の順次エステル化によって得ることができる事は明らかに理解される。

本発明の弗素化方法においては、有機化合物と弗化水素との間の反応は弗素化触媒の存在下で行うことができる。

使用する事のできる触媒の例としては、元素周期律表(IUPAC 1970)のIII a、IV a及びb、V a及びb、VI bの金属から選ばれる金属の誘導体及びそれらの混合物が挙げられる。チタン、タンタル、モリブデン、硼素、錫及びアンチモン誘導体が特に選ばれる。好ましくは、チタン又は錫の誘導体を使用される。錫の誘導体が最適である。金属の誘導体の例としては、塩、そして特にハロゲン化物が挙げられる。この選択は、好ましくは、塩化物、弗化物及び塩化弗化物から為される。本発明の弗素化方法において特に好ましい触媒はチタン及び錫の塩化物、弗化物及び塩化弗化物及びその混合物である。四塩化チタン及び四塩化錫が最適である。四塩化錫が好ましい。

【0009】

10

20

30

40

50

又、反応は触媒の不存在下でも行うことができる。この選択的形態は、上述の一般式 (I I) の有機化合物が弗化水素と反応する時に最適である。

反応は、好ましくは液相で行われる。

反応は連続又はバッチ式で行うことができる。バッチ式方法が最適である。

反応は溶媒の不存在下で行うことができる。又、有機化合物が可溶性溶媒を使用する事も可能である。その様な溶媒の例としては、極性溶媒、例えば、ニトリル、アミド及びエステルが挙げられる。

反応においては、弗化水素と有機化合物は、一般的に、HF / 有機化合物のモル比が少なくとも1で使用される。このモル比は、好ましくは少なくとも3である。HF / 有機化合物のモル比は一般的に多くても20である。このモル比は好ましくは多くても12である。

10

【0010】

触媒が反応で使用される場合は、触媒と有機化合物は、一般的に、触媒 / 有機化合物のモル比が少なくとも0.01で使用される。このモル比は好ましくは少なくとも0.05である。触媒 / 有機化合物のモル比は、一般的に、多くとも1である。このモル比は好ましくは多くとも0.5である。

反応の温度は、一般的に、少なくとも50 である。温度は、多くの場合、少なくとも80 である。温度は好ましくは少なくとも90 である。反応温度は、一般的に、高くとも200 である。温度は、多くの場合、高くとも150 である。温度は好ましくは高くとも130 である。

20

【0011】

反応圧力は、一般的に、少なくとも1バールである。圧力は一般的に高くとも100バール、好ましくは高くとも50バールである。

特定の実施態様では、ハロフルオロ有機化合物の収率を最適化する為に、有機化合物の転化率を制限することが有利である。この実施態様では、有機化合物の転化率は、一般的に、80%以下、好ましくは約70%以下に保たれる。

ハロフルオロ有機化合物は、反応媒体から、公知の分離方法、例えば、特に、蒸留によって回収できる。未転化の有機化合物は弗化水素との反応の為に適当に再循環させても良い。

【0012】

弗素化反応で得られるハロフルオロ有機化合物は、Y置換体を変性する為の次の反応、例えば、上述のカルボン酸のエステル化反応に掛ける事ができる。

YがOHである場合は、ハロフルオロ有機化合物は、2-ハロ-2-フルオロカルボン酸である。2-ハロ-2-フルオロカルボン酸は、好ましくは、2-ハロ-2-フルオロプロピオン酸であり、2-クロロ-2-フルオロカルボン酸が特に好ましい。

30

【0013】

YがORである場合は、ハロフルオロ有機化合物は、2-ハロ-2-フルオロカルボン酸のエステルである。好ましいエステルは、カルボン酸のカルボキシル基が、塩素及び弗素から選ばれる少なくとも一種の原子を含むラジカル、特に上述のラジカルでエステル化されている2-ハロ-2-フルオロカルボン酸のエステルである。

40

又、本発明は、上述のハロフルオロ有機化合物から本質的に成る有機生成物に関する。又、本発明は、特に、2-ハロ-2-フルオロカルボン酸及び2-ハロ-2-フルオロカルボン酸のエステルに関する。又、本発明は、2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸に関する。

【0014】

本発明の弗素化方法によって得る事のできるハロフルオロ有機化合物は、有機合成において使用する事のできる中間体である。これらは一般式： $R_2C=CF-(C=O)-Y$ (I V) のフルオロ有機化合物の合成方法に最適である。これらは、特に、2-フルオロ-2-アルケン酸及び2-フルオロ-2-アルケン酸のエステルの合成の為に最適である。

50

従って、又、本発明は、一般式： $\text{H R R C} - \text{C X F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{I})$ (式中、Xはハロゲン原子を表す)のハロフルオロ有機化合物を含む前駆体が脱ハロゲン化水素反応に掛けられる工程(a)を含む、一般式： $\text{R R C} = \text{C F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{IV})$ のフルオロ有機化合物の合成方法に関する。

【0015】

本発明方法においては、この前駆体は、上述の一般式： $\text{H R R C} - \text{C X F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{I})$ のハロフルオロ有機化合物から本質的に成る。この前駆体は、好ましくは、2-ハロ-2-フルオロカルボン酸及び2-ハロ-2-フルオロカルボン酸のエステルから選ばれる。本発明方法においては、この前駆体は、好ましくは、本発明の弗素化方法により得られた。脱ハロゲン化水素反応から得られるフルオロ有機化合物は、Y置換体を変性する為に次の反応、例えば、上述のカルボン酸のエステル化反応に掛けることができる。

10

【0016】

特定の実施態様では、前駆体は、一般式(I)のハロフルオロ有機化合物に加えて、上述の一般式(II)及び(III)の有機化合物から選ばれる少なくとも一種の有機化合物を含む。その様な前駆体は、例えば、本発明の弗素化方法によって得られる反応媒体の無機成分から有機成分を簡単に分離する方法、例えば、抽出又は蒸留によって得ても良い。一般式(III)の有機化合物は、一般的に、脱ハロゲン化水素反応によって一般式(II)の有機化合物に転化される。この特定の実施態様では、脱ハロゲン化水素反応によって生成される反応混合物中に含まれる一般式(II)又は(III)の有機化合物は、一般式(IV)のフルオロ有機化合物から、例えば、蒸留又は結晶化の様な分離方法によって適当に分離されても良い。一般式(II)又は(III)の有機化合物は、好ましくは、本発明の弗素化方法による弗化水素との反応の為に再循環されても良い。

20

【0017】

脱ハロゲン化水素反応は、例えば、塩基との反応によって、熱経路によって或いは脱ハロゲン化水素触媒、例えば、有機金属触媒の存在下での反応によって行う事ができる。塩基との反応が好ましい。塩基の例としては、アルカリ金属水酸化物溶液、アミン及びアルコキシドが挙げられる。特に、水酸化ナトリウムの水溶液が挙げられる。脱ハロゲン化水素の温度は、一般的に、少なくとも40である。温度は好ましくは少なくとも60である。脱ハロゲン化水素の温度は、一般的に、高くとも200である。温度は好ましくは高くとも150である。

30

【0018】

反応媒体中における前駆体の濃度は、一般的に、少なくとも5質量%である。濃度は、一般的に、高くとも50質量%である。

脱ハロゲン化水素が行われる圧力は、一般的に、1バール~20バールである。

フルオロ有機化合物は、通常の方法、例えば、抽出によって回収する事ができる。ニトリル、例えば、特に、プロピオニトリル、又は、エーテル、例えば、特に、ジエチルエーテルが抽出溶剤として最適である。

【0019】

好ましい選択的形態においては、本発明方法は、

40

(a) 上述の $\text{R R C} = \text{C X} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{II})$ 及び $\text{R R H C} - \text{C X} 1 \text{ X} 2 - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{III})$ から選ばれる一般式に相当する有機化合物が本発明の弗素化方法によって反応して一般式： $\text{H R R C} - \text{C X F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{I})$ のハロフルオロ有機化合物を製造する工程、

(b) ハロフルオロ有機化合物が脱ハロゲン化水素に掛けられる工程、

(c) 任意に、Y置換体を変性する為の少なくとも一つの反応が行われる工程、(d) 一般式： $\text{R R C} = \text{C F} - (\text{C} = \text{O}) - \text{Y} (\text{IV})$ のフルオロ有機化合物が回収される工程、

を含む。

【0020】

50

本発明方法は、特に、2-フルオロプロペン酸及び2-フルオロプロペン酸のエステルから選ばれるフルオロ有機化合物の製造に最適である。

又、本発明は、本発明方法により得られる、一般式： $R_1R_2C=CF-(C=O)-Y$ (I V) のフルオロ有機化合物の、フルオロポリマー又はフルオロオリゴマーの製造方法におけるモノマー又はコモノマーとしての使用に関する。

【0021】

「フルオロオリゴマー」という用語は、本発明方法により得られる少なくとも一種のモノマー単位を含め、少なくとも2個、多くて50個のモノマー単位を含む有機体を表すものである。「フルオロポリマー」という用語は、本発明方法により得られる少なくとも一種のモノマー単位を含め、50個より多いモノマー単位を含む有機体を表すものである。

10

重合反応は、例えば、ラジカル重合である事ができる。分子量は通常の方法で調節することができる。

以下に示される実施例は本発明を例示するものであって本発明を限定するものではない。

【0022】

【実施例】

実施例1：2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸の合成

100gの2,2-ジクロロプロピオン酸、123gのHF及び33gの $SnCl_4$ を0.5リットルのステンレススチールオートクレーブに導入した。反応混合物を110℃で18時間加熱した。オートクレーブを冷却し脱ガスした後に集められた液相をGC(カスクロマトグラフィー)によって分析した。2,2-ジクロロプロピオン酸の転化率は75%

20

であった。2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸に対する選択率は97%であった。

【0023】

実施例2：2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸の合成

45gの2,2-ジクロロプロピオン酸、61gのHF及び17.5gの $SnCl_4$ を0.5リットルのステンレススチールオートクレーブに導入した。反応混合物を120℃で5時間加熱した。オートクレーブを冷却し脱ガスした後に集められた液相をGCによって分析した。2,2-ジクロロプロピオン酸の転化率は61%であった。2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸に対する選択率は70%であった。

【0024】

実施例3：2,2,2-トリフルオロエチル2-クロロ-2-フルオロプロピオン酸の合成

30

工程A - 2,2,2-トリフルオロエチル2,2-ジクロロプロピオネートの合成：

20gの2,2-ジクロロプロピオン酸及び18gの塩化チオニルを還流で5時間加熱した。冷却後、液相をGCで分析した。2,2-ジクロロプロピオン酸の転化率の程度は78%であった。得られた2,2-ジクロロプロピオニルクロライドの10gと6gの2,2,2-トリフルオロエタノールを氷浴の上に置かれた丸底フラスコの中に導入した。6.5gのトリエチルアミンを、2時間掛けて反応混合物に添加した。更に2時間反応させた後、凡そ50mlの水を添加した。水性及び有機相を順次分離し、有機相をGCで分析した。2,2,2-トリフルオロエタノールの転化率は77%であった。エステルの収率は、最初の工程で使用された2,2-ジクロロプロピオン酸の量を基準にして65%であった。

40

工程B - 2,2,2-トリフルオロエチル2,2-ジクロロプロピオネートの弗化水素化：

28gの2,2,2-トリフルオロエチル2,2-ジクロロプロピオネート、30gのHF及び2.7gの $SnCl_4$ を0.5リットルのステンレススチールオートクレーブに導入した。反応混合物を100℃で24時間加熱した。オートクレーブを冷却し脱ガスした後に集められた液相をGCによって分析した。エステルの転化率は84%であった。2,2,2-トリフルオロエチル2,2-ジクロロプロピオネートに対する選択率は95%であった。

【0025】

50

実施例 4 : 2 - フルオロアクリル酸の合成

31 g の 2 - クロロ - 2 - フルオロプロピオン酸を 320 ml の 2 N NaOH 溶液に溶解し、100 で 24 時間加熱した。この媒体を、次いで 140 ml の 2 N HCl で酸性化した。200 ml のジエチルエーテルで 2 回の抽出で 2 - フルオロアクリル酸が抽出された。エーテルの蒸発後に 20 g の 2 - フルオロアクリル酸が回収された。2 - フルオロアクリル酸の収率は、使用された 2 - クロロ - 2 - フルオロプロピオン酸を基準として 90 % であった。

【0026】

実施例 5 : 2, 2, 2 - トリフルオロエチル 2 - フルオロアクリレートの合成

10 g のフルオロアクリル酸及び 16 g の塩化チオニルを還流で 6 時間加熱した。冷却後、液相を GC で分析した。2 - フルオロアクリル酸の転化率は完全であった。得られた 2 - フルオロアクリロイルクロライドの 10 g と 13 g の 2, 2, 2 - トリフルオロエタノールを氷浴の上に置かれた丸底フラスコの中に導入した。13 g のトリエチルアミンを反応混合物に滴加した。更に 3 時間反応させた後、凡そ 30 ml の水を添加した。水性及び有機相を順次分離し、有機相を GC で分析した。2, 2, 2 - トリフルオロエタノールの転化率は 77 % であった。エステル収率は、最初の工程で使用された 2 - フルオロアクリル酸の量を基準にして 70 % であった。

10

【0027】

実施例 6 : 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル 2 - フルオロアクリレートの合成

12 g の 2 - フルオロアクリロイルクロライドと 27 g の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノールを氷浴の上に置かれた丸底フラスコの中に導入した。16 g のトリエチルアミンを反応混合物に滴加した。更に 3 時間反応させた後、凡そ 70 ml の水を添加した。水性及び有機相を順次分離し、有機相を GC で分析した。1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロパノールの転化率は 68 % であった。エステル収率は、最初の工程で使用された 2 - フルオロアクリル酸の量を基準にして 66 % であった。

20

【0028】

実施例 7 : 2, 2, 2 - トリクロロエチル 2 - フルオロアクリレートの合成

12 g の 2 - フルオロアクリロイルクロライドと 26 g の 2, 2, 2 - トリクロロエタノールを氷浴の上に置かれた丸底フラスコの中に導入した。17 g のトリエチルアミンを反応混合物に滴加した。更に 3 時間反応させた後、凡そ 50 ml の水を添加した。水性及び有機相を順次分離し、有機相を GC で分析した。2, 2, 2 - トリクロロエタノールの転化率は 52 % であった。エステル収率は、最初の工程で使用された 2 - フルオロアクリル酸の量を基準にして 67 % であった。

30

本発明の弗素化方法が、2 位に弗素置換体を保有する 2, 3 - 不飽和カルボニル化合物の前駆体として特に有利であるハロフルオロ有機合成中間体の効率的な合成を可能とすることは明らかである。本発明方法は、特に、フルオロポリマー又はフルオロオリゴマーの製造におけるモノマー又はコモノマーとして使用できるこれらのフルオロ有機化合物に対して、工業的に操業する事のできる方法で効率的な入手を可能とするものである。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/12160 A1(51) International Patent Classification: C07C 67/307,
67/317, 69/63, 53/21, 69/653, C08F 120/22patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(21) International Application Number: PCT/EP01/09081

(22) International Filing Date: 6 August 2001 (06.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
00/10415 7 August 2000 (07.08.2000) FR(71) Applicant (for all designated States except US): SOLVAY
(SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert
33, B-1050 Bruxelles (BE).(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): MATHIEU,
Véronique [BE/BE]; Venelle des Prés 16, B-1300 Wavre
(BE). JANSSENS, Françoise [BE/BE]; Steenweg op Kon-
ingslo 106, B-1800 Vilvoorde (BE). FRANKLIN, James
[GB/BE]; Rue Edouard Olivier 28, B-1170 Brussels (BE).(74) Agents: JACQUES, Philippe et al.; Solvay (Société
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue
de Ransbeck 310, B-1120 Bruxelles (BE).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designation US

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designation US

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designation US

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
— entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/12160 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUOROORGANIC COMPOUNDS

(57) Abstract: The present invention relates to a fluorination method for the synthesis of halofluoro-organic compounds which can be used, inter alia, as precursors in the synthesis of 2,3-unsaturated fluoro-organic carbonyl compounds comprising a fluorine substituent in the 2 position.

Process for the synthesis of fluoroorganic compounds

The present invention relates to a fluorination method for the synthesis of halofluoroorganic compounds which can be used, *inter alia*, as precursors in the synthesis of fluoroorganic compounds. It also relates to certain halofluoroorganic compounds, to a process for the synthesis of fluoroorganic compounds and to the use of the said fluoroorganic compounds as a synthetic intermediate, in particular as a (co)monomer.

2,3-Unsaturated organic carbonyl compounds comprising a fluorine substituent in the 2 position, such as, for example, 2-fluoropropenoic acid derivatives, can be used as an intermediate in the synthesis of organic compounds, particularly in the manufacture of fluorooligomers or fluoropolymers which can be used, for example, in the manufacture of synthetic glass of high mechanical strength or in the manufacture of optical fibres.

A review article (Boguslavskaja et al., Russian Chemical Reviews, 59 (9), 1990, p. 906-917) describes methods for the synthesis of 2-fluoropropenoic acid derivatives. The various methods described in this article however exhibit numerous disadvantages, such as, *inter alia*, an unsatisfactory overall yield of 2-fluoropropenoic acid derivatives, a high number of stages, difficult accessibility to the precursors of the 2-fluoropropenoic acid derivatives or alternatively use of reactants which are difficult to access and expensive, such as interhalogen compounds.

The invention is targeted at providing an efficient process for the synthesis of 2,3-unsaturated organic carbonyl compounds comprising a fluorine substituent in the 2 position and in particular of 2-fluoro-2-alkenoic acid derivatives which does not exhibit the abovementioned disadvantages. The invention is also targeted at providing efficient precursors of organic carbonyl compounds, the said precursors being able to be obtained economically from readily accessible products.

The invention consequently relates to a fluorination method for the synthesis of a halofluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-(C=O)-Y$ (I) in which X denotes a halogen atom and Y, R' and R'' denote substituents, according to which fluorination method hydrogen fluoride is reacted with an organic compound which corresponds to a general formula chosen from $R'R''C-CX-(C=O)-Y$ (II) and $R'R''HC-CX1X2-(C=O)-Y$ (III) in

which X1 and X2 denote halogen atoms.

It has been found that the halofluoroorganic compounds of general formula (I) in which X denotes a halogen atom are efficient precursors of 2,3-unsaturated organic carbonyl compounds comprising a fluorine substituent in the 2 position. The fluorination method according to the invention makes possible access to the said halofluoroorganic compounds with a high yield and a high selectivity from economical and readily accessible starting materials and reactants.

For the purposes of the present invention, the term 'halogen atom' and the term 'halo' are intended to denote in particular chlorine, bromine and iodine. Chlorine and bromine are preferred among these halogens. Chlorine is very particularly preferred.

For the purposes of the present invention, Y denotes a substituent. It is clearly understood that, between two compounds with different general formulae, Y is not necessarily identical, as it is optionally possible for Y to undergo a modification during a chemical reaction in the context of the invention. Y can be chosen, for example, from H, alkyl, haloalkyl, aryl, OH, OR, NH₂, NHR, NR₂ and SR in which R denotes a substituent other than hydrogen which, may be selected, for example from the group consisting of alkyl, alkenyl and aryl groups. The organic compound comprising Y is then chosen from aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, amides and thioesters. In the context of the invention, the organic compound comprising Y is often chosen from carboxylic acids, esters, amides and thioesters. It is preferably chosen from carboxylic acids and esters.

For the purposes of the present invention, R' and R'' are intended to denote substituents in the various compounds. R' and R'' can be identical or different. In an alternative form, the R' and R'' substituents are chosen from hydrogen and fluorine, chlorine, bromine and iodine atoms. These substituents are preferably chosen from hydrogen, fluorine and chlorine. In another alternative form, the R' and R'' substituents are chosen from hydrogen and hydrocarbonaceous substituents, such as, for example, alkyl, alkenyl or aryl groups. Compounds in which R' and R'' denote hydrogen atoms are preferred for the purposes of the present invention.

In a first preferred alternative form of the fluorination method according to the invention, the organic compound is a carboxylic acid which can additionally carry substituents as described above. Particularly preferred

examples of such acids are 2,2-dihalopropionic acids and 2-halopropenoic acids.

2,2-Dichloropropionic acid is highly suitable as 2,2-dihalopropionic acid. This is because 2,2-dichloropropionic acid has been marketed as a herbicide. It is consequently readily accessible in industrial amounts and easy synthetic methods are available, such as, for example, the chlorination of propionic acid disclosed, inter alia, in JP-A-45/039804.

2-Chloropropenoic acid is highly suitable as 2-halopropenoic acid. It can be easily obtained, for example from acrylic acid according to the methods disclosed in BE 786 464 and BE 817 678.

In a second preferred alternative form, the fluorination method according to the invention applies to the production of esters of 2-halo-2-fluorocarboxylic acids by reaction of hydrogen fluoride with esters of carboxylic acids as mentioned above.

In this case, the carboxyl group of the carboxylic acid is generally esterified with a radical comprising at least 1, more frequently at least 2, carbon atoms. The carboxyl group of the carboxylic acid is generally esterified with a radical comprising at most 20, more frequently at most 12, carbon atoms. The radical often comprises at least one substituent chosen from chlorine and fluorine. In an alternative form, the radical is an alkyl chain comprising at least one trichloromethyl group. In this alternative form, the radical is preferably a 2,2,2-trichloroethyl radical. In another alternative form, the radical is an alkyl chain comprising at least one trifluoromethyl group. In this alternative form, the radical is preferably chosen from the 2,2,2-trifluoroethyl radical and the 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl radical. The esters can be obtained by conventional methods, for example by reaction of the carboxylic acid or of an acid halide derived from this carboxylic acid with the alcohol corresponding to the desired radical.

It is clearly understood that the esters of 2-halo-2-fluorocarboxylic acids can also be obtained by subsequent esterification of 2-halo-2-fluorocarboxylic acids obtained according to the fluorination method according to the invention.

In the fluorination method according to the invention, the reaction between the organic compound and the hydrogen fluoride can be carried out in the presence of a fluorination catalyst.

Mention may be made, among the catalysts which can be used, of derivatives of the metals chosen from the metals from Groups IIIa, IVa and b, Va and b, VIb of the Periodic Table of the Elements (IUPAC 1970) and their

- mixtures. Titanium, tantalum, molybdenum, boron, tin and antimony derivatives are more especially selected. Preferably, titanium or tin derivatives are employed. Tin derivatives are particularly well suited. Mention may be made, as derivatives of the metals, of salts and more particularly halides. The choice is preferably made from chlorides, fluorides and chlorofluorides. Catalysts which are particularly preferred in the fluorination method according to the invention are titanium and tin chlorides, fluorides and chlorofluorides and their mixtures. Titanium tetrachloride and tin tetrachloride are particularly well suited. Tin tetrachloride is preferred.
- The reaction can also be carried out in the absence of catalyst. This alternative form is particularly well suited when an organic compound of general formula (II) described above is reacted with hydrogen fluoride.
- The reaction is preferably carried out in the liquid phase.
- The reaction can be carried out continuously or batchwise. A batchwise reaction is well suited.
- The reaction can be carried out in the absence of solvent. It is also possible to use a solvent in which the organic compound is soluble. Such solvents are, for example, polar solvents, such as nitriles, amides and esters.
- In the reaction, the hydrogen fluoride and the organic compound are generally employed in an HF/organic compound molar ratio of at least 1. The molar ratio is preferably at least 3. The HF/organic compound molar ratio is generally at most 20. The molar ratio is preferably at most 12.
- If a catalyst is used in the reaction, the catalyst and the organic compound are generally employed in a catalyst/organic compound molar ratio of at least 0.01. This molar ratio is preferably at least 0.05. The catalyst/organic compound molar ratio is generally at most 1. This molar ratio is preferably at most 0.5.
- The temperature of the reaction is generally at least 50°C. The temperature is more frequently at least 80°C. The temperature is preferably at least 90°C. The temperature of the reaction is generally at most 200°C. The temperature is more frequently at most 150°C. The temperature is preferably at most 130°C.
- The pressure of the reaction is generally at least 1 bar. The pressure is generally at most 100 bar, preferably at most 50 bar.
- In a particular embodiment, it might be advantageous to limit the conversion of the organic compound in order to optimise the yield of halofluoroorganic compound. In this embodiment, the conversion of the organic

compound is generally kept at 80% or less, preferably about 70% or less.

The halo fluoroorganic compound can be recovered from the reaction medium by separation techniques known as such, such as, for example, in particular a distillation. Unconverted organic compound may be suitably recycled to the reaction with hydrogen fluoride.

The halo fluoroorganic compounds resulting from the fluorination reaction can be subjected to subsequent reactions intended to modify the Y substituent, such as, for example, the esterification reaction, mentioned above, of a carboxylic acid.

When Y is OH, the halo fluoroorganic compound is a 2-halo-2-fluorocarboxylic acid. The 2-halo-2-fluorocarboxylic acid is preferably a 2-halo-2-fluoropropionic acid. 2-Chloro-2-fluoropropionic acid is more particularly preferred.

When Y is OR, the halo fluoroorganic compound is an ester of 2-halo-2-fluorocarboxylic acid. The preferred esters are the esters of the preferred 2-halo-2-fluorocarboxylic acids in which the carboxyl group of the carboxylic acid is esterified with a radical comprising at least one atom chosen from chlorine and fluorine and more particularly the radicals mentioned above.

The invention also relates to an organic product composed essentially of halo fluoroorganic compounds as described above. The invention also relates in particular to 2-halo-2-fluorocarboxylic acids and esters of 2-halo-2-fluorocarboxylic acids. The invention also relates to 2-chloro-2-fluoropropionic acid.

The halo fluoroorganic compounds which can be obtained according to the fluorination method according to the invention are intermediates which can be used in organic synthesis. They are well suited to the synthesis of fluoroorganic compounds of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV). They are particularly well suited to the synthesis of 2-fluoro-2-alkenoic acids and esters of 2-fluoro-2-alkenoic acids.

The invention consequently also relates to a process for the synthesis of a fluoroorganic compound of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV) comprising a stage (a) in which a precursor comprising a halo fluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-(C=O)-Y$ (I), in which X denotes a halogen atom, is subjected to a dehydrohalogenation reaction.

In the process according to the invention, the precursor is often composed essentially of a halo fluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-$

(C=O)-Y (I) as described above. The precursor is preferably chosen from 2-halo-2-fluorocarboxylic acids and esters of 2-halo-2-fluorocarboxylic acids. In the process according to the invention, the precursor was preferably obtained according to the fluorination method according to the invention. The fluoro-organic compounds resulting from the dehydrohalogenation reaction can be subjected to subsequent reactions intended to modify the Y substituent, such as, for example, the esterification reaction, mentioned above, of a carboxylic acid.

In a particular embodiment, the precursor comprises, in addition to the a halofluoroorganic compound of general formula (I), at least an organic compound selected from the organic compounds of general formulae (II) and (III) described above. Such a precursor may be obtained, for example, by a simple separation of organic constituents from inorganic constituents of the reaction medium obtained by the fluorination method of the invention, for example by extraction or distillation. Organic compound of general formula (III) is generally converted by the dehydrohalogenation reaction into an organic compound of general formula (II). The organic compounds of general formula (II) or (III) which, in this particular embodiment, are contained in the reaction mixture produced by the dehydrohalogenation reaction, may be suitably separated from the fluoroorganic compound of general formula (IV) by separation techniques such as, for example, a distillation or crystallisation. The organic compounds of general formula (II) or (III) can be preferably recycled to a reaction with hydrogen fluoride according to the fluorination method of the invention.

The dehydrohalogenation reaction can be carried out, for example, by reaction with a base, by the thermal route or by reaction in the presence of a dehydrohalogenation catalyst, such as, for example, an organometallic catalyst.

The reaction with a base is preferred. Mention may be made, as bases, of alkali metal hydroxide solutions, amines and alkoxides. Mention may in particular be made of aqueous sodium hydroxide solutions.

The dehydrohalogenation temperature is generally at least 40°C. The temperature is preferably at least 60°C. The dehydrohalogenation temperature is generally at most 200°C. The temperature is preferably at most 150°C.

The concentration of the precursor in the reaction medium is generally at least 5% by weight. The concentration is generally at most 50% by weight.

The pressure at which the dehydrohalogenation is carried out is generally from 1 bar to 20 bar.

The fluoroorganic compound can be recovered by conventional techniques, such as, for example, an extraction. Nitriles, such as, in particular, propionitrile, or ethers, such as, in particular, diethyl ether, are well suited as extraction solvent.

In a preferred alternative form, the process according to the invention comprises

- (a) a stage in which an organic compound which corresponds to a general formula chosen from $R'R''C=CX-(C=O)-Y$ (II) and $R'R''HC-CX1X2-(C=O)-Y$ (III) as described above is reacted according to the fluorination method according to the invention to produce a halofluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-(C=O)-Y$ (I);
- (b) a stage in which the halofluoroorganic compound is subjected to a dehydrohalogenation;
- (c) a stage in which optionally at least one reaction intended to modify the Y substituent is carried out;
- (d) a stage in which a fluoroorganic compound of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV) is recovered.

The process according to the invention is particularly well suited to the production of fluoroorganic compounds chosen from 2-fluoropropenoic acid and esters of 2-fluoropropenoic acid.

The invention also relates to the use of the fluoroorganic compound of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV) obtained according to the process according to the invention as monomer or comonomer in a process for the manufacture of a fluoropolymer or fluorooligomer.

The term 'fluorooligomer' is understood to denote an organic body comprising at least 2 and at most 50 monomer units, including at least one monomer unit obtained according to the process according to the invention. The term 'fluoropolymer' is understood to denote an organic body comprising more than 50 monomer units, including at least one monomer unit obtained according to the process according to the invention.

The polymerization reaction can, for example, be a radical polymerization. The molecular mass can be controlled by conventional methods.

The examples given below are intended to illustrate the invention without, however, limiting it.

Example 1: Synthesis of 2-chloro-2-fluoropropionic acid

100 g of 2,2-dichloropropionic acid, 123 g of HF and 33 g of SnCl₄ were introduced into a 0.5 l stainless steel autoclave. The reaction mixture was heated at 110°C for 18 h. The liquid phase collected after cooling the autoclave and degassing was analysed by GC (gas chromatography). The conversion of the 2,2-dichloropropionic acid was 75%. The selectivity for 2-chloro-2-fluoropropionic acid was 97%.

Example 2: Synthesis of 2-chloro-2-fluoropropionic acid

45 g of 2,2-dichloropropionic acid, 61 g of HF and 17.5 g of SnCl₄ were introduced into a 0.5 l stainless steel autoclave. The reaction mixture was heated at 120°C for 5 h. The liquid phase collected after cooling the autoclave and degassing was analysed by GC. The conversion of 2,2-dichloropropionic acid was 61%. The selectivity for 2-chloro-2-fluoropropionic acid was 70%.

Example 3: Synthesis of 2,2,2-trifluoroethyl 2-chloro-2-fluoropropionate

Stage A - Synthesis of 2,2,2-trifluoroethyl 2,2-dichloropropionate:
20 g of 2,2-dichloropropionic acid and 18 g of thionyl chloride were heated at reflux for 5 h. After cooling, the liquid phase was analysed by GC. The degree of conversion of the 2,2-dichloropropionic acid was 78%. 10 g of 2,2-dichloropropionyl chloride obtained and 6 g of 2,2,2-trifluoroethanol were introduced into a round-bottomed flask placed in an ice bath. 6.5 g of triethylamine were added to the reaction mixture over 2 h. After reacting for an additional 2 h, approximately 50 ml of water were added. The aqueous and organic phases were subsequently separated and the organic phase was analysed by GC. The 2,2,2-trifluoroethanol was converted to 77%. The yield of ester, based on the amount of 2,2-dichloropropionic acid employed in the first stage, was 65%.

Stage B - Hydrofluorination of 2,2,2-trifluoroethyl 2,2-dichloropropionate: 28 g of 2,2,2-trifluoroethyl 2,2-dichloropropionate, 30 g of HF and 2.7 g of SnCl₄ were introduced into a 0.5 l stainless steel autoclave. The reaction mixture was heated at 100°C for 24 h. The liquid phase collected after cooling the autoclave and degassing was analysed by GC. The conversion of the ester was 84%. The selectivity for 2,2,2-trifluoroethyl 2-chloro-2-fluoropropionate was 95%.

Example 4: Synthesis of 2-fluoroacrylic acid

31 g of 2-chloro-2-fluoropropionic acid were dissolved in 320 ml of a 2N NaOH solution and heated at 100°C for 24 h. The medium was subsequently acidified with 140 ml of 2N HCl. The 2-fluoroacrylic acid was extracted with two times 200 ml of diethyl ether. 20 g of 2-fluoroacrylic acid were recovered after evaporation of the ether. The yield of 2-fluoroacrylic acid, based on the amount of 2-chloro-2-fluoropropionic acid employed, was 90%.

Example 5: Synthesis of 2,2,2-trifluoroethyl 2-fluoroacrylate

10 g of 2-fluoroacrylic acid and 16 g of thionyl chloride were heated at reflux for 6 h. After cooling, the liquid phase was analysed by GC. The conversion of the 2-fluoroacrylic acid was complete. 10 g of 2-fluoroacryloyl chloride obtained and 13 g of 2,2,2-trifluoroethanol were introduced into a round-bottomed flask placed in an ice bath. 13 g of triethylamine were added portionwise to the reaction mixture. After reacting for an additional 3 h, approximately 30 ml of water were added. The aqueous and organic phases were subsequently separated and the organic phase was analysed by GC. The conversion of the 2,2,2-trifluoroethanol was 77%. The yield of ester, based on the amount of 2-fluoroacrylic acid employed in the first stage, was 70%.

Example 6: Synthesis of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl 2-fluoroacrylate

12 g of 2-fluoroacryloyl chloride and 27 g of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol were introduced into a round-bottomed flask placed in an ice bath. 16 g of triethylamine were added portionwise to the reaction mixture. After reacting for an additional 3 h, approximately 70 ml of water were added. The aqueous and organic phases were subsequently separated and the organic phase was analysed by GC. The conversion of the 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol was 68%. The yield of ester, based on the amount of 2-fluoroacrylic acid employed in the first stage, was 66%.

Example 7: Synthesis of 2,2,2-trichloroethyl 2-fluoroacrylate

12 g of 2-fluoroacryloyl chloride and 26 g of 2,2,2-trichloroethanol were introduced into a round-bottomed flask placed in an ice bath. 17 g of triethylamine were added portionwise to the reaction mixture. After reacting for an additional 3 h, approximately 50 ml of water were added. The aqueous and organic phases were subsequently separated and the organic phase was analysed

WO 02/12160

PCT/EP01/09081

- 10 -

by GC. The conversion of the 2,2,2-trichloroethanol was 52%. The yield of ester, based on the amount of 2-fluoroacrylic acid employed in the first stage, was 67%.

It is apparent that the fluorination method according to the invention makes possible efficient synthesis of halofluoroorganic synthetic intermediates which are advantageous in particular as precursors of 2,3-unsaturated carbonyl compounds carrying a fluorine substituent in the 2 position. The process according to the invention makes possible efficient access in a way which can be operated industrially to these fluoroorganic compounds, which can be used in particular as monomer or comonomer in the manufacture of fluoropolymers or fluorooligomers.

CLAIMS

- 1 - Fluorination method for the synthesis of a halofluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-(C=O)-Y$ (I) in which X denotes a halogen atom and Y, R' and R'' denote substituents, according to which fluorination method
- 5 hydrogen fluoride is reacted with an organic compound which corresponds to a general formula chosen from $R'R''C=CX-(C=O)-Y$ (II) and $R'R''HC-CX1X2-(C=O)-Y$ (III) in which X1 and X2 denote halogen atoms.
- 2 - Fluorination method according to Claim 1, in which Y denotes a substituent chosen from H, alkyl, haloalkyl, aryl, OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 and SR in
- 10 which R denotes an atom other than hydrogen.
- 3 - Fluorination method according to Claim 2, in which the organic compound comprising Y is chosen from carboxylic acids and esters.
- 4 - Fluorination method according to any one of Claims 1 to 3, in which R' and R'' denote hydrogen atoms.
- 15 5 - Fluorination method according to any one of Claims 1 to 4, in which the reaction is carried out in the presence of a fluorination catalyst.
- 6 - Process for the synthesis of a fluoroorganic compound of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV) comprising a stage (a) in which a precursor comprising a halofluoroorganic compound of general formula $HR'R''C-CXF-$
- 20 $(C=O)-Y$ (I), in which X denotes a halogen atom and Y, R' and R'' denotes substituents, is subjected to a dehydrohalogenation reaction.
- 7 - Process according to Claim 6, in which the precursor is composed essentially of a halofluoroorganic compound.
- 8 - Process according to Claim 6 or 7, in which Y denotes a substituent chosen
- 25 from H, alkyl, haloalkyl, aryl, OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 and SR in which R denotes an atom other than hydrogen.
- 9 - Process according to any one of Claims 6 to 8, in which the precursor is chosen from 2-halo-2-fluorocarboxylic acids and esters of 2-halo-2-

WO 02/12160

PCT/EP01/09081

- 12 -

fluorocarboxylic acids.

- 10 - Process according to any one of Claims 6 to 9, in which the precursor was obtained according to the fluorination method according to any one of Claims 1 to 5.
- 5 11 - Use of the fluoroorganic compound of general formula $R'R''C=CF-(C=O)-Y$ (IV), obtained according to the process according to any one of Claims 6 to 9, as monomer in a process for the manufacture of a fluoropolymer or fluoro-oligomer.
- 12 - Organic product composed essentially of a halofluoroorganic compound of
10 general formula $HR'R''C-CXF-(C=O)-Y$ (I) in which X denotes a halogen atom and Y, R' and R'' denote substituents.
- 13 - Ester of 2-halo-2-fluorocarboxylic acid.
- 14 - Ester according to Claim 13, in which the carboxyl group of the carboxylic acid is esterified with a radical comprising at least one substituent chosen from
15 chlorine and fluorine.
- 15 - 2-Chloro-2-fluoropropionic acid.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP01/09081
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C67/307 C07C67/317 C07C69/63 C07C53/21 C07C69/653 C08F120/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 590 015 A (LAWRENCE MCGINTY) 7 July 1947 (1947-07-07) page 3, left-hand column, line 30 - line 56	1,6
X	page 4 -page 5; claims; example	11-13
X	L.S. BOGUSLAVSKAYA ET AL.: "OXYDATIVE NUCLEOPHILIC FLUORINATION OF C-BR BONDS. NEW PREPARATIVE APPLICATIONS" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY., Vol. 54, no. 1-3, September 1991 (1991-09) - October 1991 (1991-10), page 138 XP002165720 ELSEVIER SEQUOIA. LAUSANNE., CH ISSN: 0022-1139 the whole document --- -/-	12-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19 December 2001	22/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2201 PV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2940, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3616	Authorized officer Wright, M	

Form: PCT/ISA/E10 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP ⁰¹ /09081
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K.-R. GASSEN ET AL.: "Synthese von alpha-Fluoracrylsäure und Derivaten" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 55, no. 2, 15 December 1991 (1991-12-15), pages 149-162, XP000250096 ELSEVIER SEQUOIA. LAUSANNE., CH ISSN: 0022-1139 page 149, paragraph 2 page 154, paragraph 4 page 155, paragraph 2 -page 156, paragraph 2	11-13
X	B. L. DYATKIN: "alpha-Fluoro-beta-haloacrylic acids" BULLETIN OF THE ACADEMY OF THE USSR, DIV. CHEM. SCI. vol. 23, 1974, pages 1581-1583, XP001036784 the whole document	6-9
X	S. EDDARIR: "Synthesis of fluorinated enynes and dienes via 1-bromo 2-fluoroalkenes" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 32, no. 1, January 1991 (1991-01), pages 69-72, XP002186066 OXFORD GB page 70	6-9,12,13
X	Y. TAKEUCHI: "Synthetic studies for novel structure of alpha-nitrogenously functionalized alpha-fluorocarboxylic acids. Part III. Some reactions of alpha-bromo-alpha-fluorocarboxylic acids and their ethyl esters with sodium azide" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 68, no. 2, August 1994 (1994-08), pages 149-154, XP002186067 LAUSANNE CH page 151	6-9,12,13
P,X	C. BOTTEGHI: "A new preparative route to alpha-fluoroacrylic acid" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 107, no. 1, January 2001 (2001-01), pages 113-116, XP004228152 LAUSANNE CH page 115	12,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
on patent family members

International application No
PCT/EP01/09081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 590015	A	07-07-1947	NONE

From PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 67/14	C 0 7 C 67/14	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74) 代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72) 発明者 マシュー ヴェロニーク

ベルギー ベー 1 3 0 0 ワグル ヴェネル デュ プレア 1 6

(72) 発明者 ジャンセン フランシーヌ

ベルギー ベー 1 8 0 0 ヴィルヴォールド ステンヴェグ オブ コニンスロ 1 0 6

(72) 発明者 フランクリン ジェイムズ

ベルギー ベー 1 1 7 0 ブリュッセル リュー エデュアード オリヴィエール 2 8

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB46 AC13 AC30 AC48 BA10 BA11 BA12

BA13 BA14 BA31 BC10 BC11 BE01 BM10 BM71 BM72 BS10

KA14 KC14

4H039 CA51 CD20