

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07B 31/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월18일 10-0635844 2006년10월12일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7007104	(65) 공개번호	10-2001-0082329
(22) 출원일자	2001년06월07일	(43) 공개일자	2001년08월29일
번역문 제출일자	2001년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1999/003031	(87) 국제공개번호	WO 2000/35834
국제출원일자	1999년12월07일	국제공개일자	2000년06월22일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 쿠바, 에스토니아, 그라나다, 그루지야, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 체코,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 98/15684 1998년12월11일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 로디아 쉬미
프랑스 93300 오버빌러스 뒤 드 라 에 꼬프 40

(72) 발명자 자끄롤랑
프랑스에프-69340프랑슈빌뤼데팡송15

 꼬르디에조르쥬
프랑스에프-69340프랑슈빌앵빠스데글리신느2

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
GB 1,364,495 *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김동석

(54) 선택적 수소첨가 탈할로젠화 방법

요약

본 발명은 하기를 갖는 sp^3 혼성 탄소 원자를 포함하는 기질을:

- 하나의 전자 끄는 기,
- 하나 이상의 불소 원자, 및
- 불소 보다 더 무거운 하나의 할로젠 원자;

하기를 포함하는 반응물과 접촉시키는 것으로 이루어진 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 수소첨가 탈할로젠화 방법에 관한 것이다:

- 수성상,
- 염기,
- 수소첨가 촉매로서의 제 8 족 금속, 및
- 기상과 평형인 농도로 수성상에 용해된 수소 (이 경우 수소의 분압은 50 kPa 이상, 유리하게는 50 kPa 내지 2×10^7 Pa 범위임).

본 발명은 유기 합성에 적용될 수 있다.

명세서

본 발명은 하나 이상의 불소 원자를 지닌 탄소 자체가 갖는 중(重) 할로젠의 가수소 분해에 관한 것이다.

본 발명의 보다 구체적인 주제는 sp^3 혼성 탄소상에 불소 원자 및 수소 원자를 가진 화합물을 생산하는 방법이며, 이 경우 상기 탄소 자체는 전자 끄는 작용기를 가지고 있다. 보다 구체적으로 본 발명은 액상 방법에 관한 것이다.

지방족 성질의 불화 유도체, 즉 적어도 일부 sp^3 탄소가 불소를 지니고 있는 불화 유도체는 일반적으로 다른 할로젠 원자와 불소를 교환함으로써 수득된다. 이 교환은 일반적으로 불화수소산 또는 달리는 불화수소산의 염을 사용하여 수행된다.

그러나, 직면하는 문제 중 하나는 교환될 할로젠을 수소 원자를 지닌 탄소 자체가 갖는 경우, 불소와 더 큰 원자번호를 가진 할로젠 사이의 교환을 수행하는 것이 종종 어렵다는 것이다.

이것이 수소와 하나 이상의 불소를 둘 다 갖는 지방족 화합물을 수득하는 것이 비교적 어려운 이유이다. 제공된 방법들 중 하나는 탈수소할로젠화로 구성된다 (즉, 할로젠화수소산의 분자를 제거하여 에틸렌계 화합물을 만든 다음, 이를 수소첨가하는 것이다). 이 방법이 모든 화합물에 대해 가능한 것은 아닌데, 그 이유는 제거하고자 하는 수소와 할로젠의 제거를 달성하기 위해서는 수소가 β 위치에 반드시 있어야 하기 때문이다.

특히 GB 1 364 495에서 대응하는 요오드화물(Rf-I)로부터 특정 일수소첨가 과불화 화합물(Rf-H)을 합성하는 것이 제공되었으나, 이러한 요오드화 유도체의 사용은 매우 고가이며, 이 문헌에서 개시된 압력 조건은 매우 높을 것 같아 보이지는 않는 반응과정에 비해 지나치게 가혹하다.

유럽 특허 출원 EP 0 726 244는 매우 특이적인 시클로프로판산 구조로서, 다만 염소 및 불소에 더하여 전자 끄는 기를 갖지 않는 구조의 환원을 개시한다 (비록 산 작용기는 분명히 전자 끄는 기이나, 그것은 불소 및 할로젠을 가진 탄소에 직접 연결되어 있지 않다).

기체 경로 방법이 또한 제공되었으나 (특히 EP 0 657 413 A에서), 기체 경로에 관련된 단점에 더하여, 높은 전환도와 동시에 높은 선택도를 얻기가 어려운 것으로 보인다.

이것이 본 발명의 목적 중 하나가 수소로 중할로젠을 대체할 수 있는 액상 방법을 제공하는 이유이며, 이 대체는 수소에 의해 대체될 할로젠을 갖는 것과 동일한 탄소가 불소 원자를 갖는 경우 수행된다.

본 발명의 또 다른 목적은 불소에 관해 선택적인 상기 유형의 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 이탈시키려는 할로젠에 수소 β를 나타내지 않는 화합물에 관해 좋은 결과를 낼 수 있는 상기 유형의 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 요오드의 사용을 요구하지 않는, 불소에 관해 선택적인 상기 유형의 방법을 제공하는 것이다.

이들 목적과 이어서 명백히 드러날 다른 목적들은 선택적 수소첨가 탈할로젠화 방법(즉, 수소를 이용하여 분자를 처리함으로써 할로젠을 제거하여, 한편으로는 할로젠화수소산을 수득하고, 다른 한편으로는 수소에 의한 할로젠의 대체에 의해 변형된 출발 분자를 수득하는 것으로 이루어지는 조작)에 의해 달성되는데, 이 방법은 하기를 갖는 sp^3 혼성 탄소 원자를 나타내는 기질을:

- 하나 이상의 전자 끄는 기(EWG) [즉, 양의 함메트 (Hammett) 상수 σ_p 또는 σ_i 를 가진 기],

- 하나 이상의 불소 원자, 및

- 불소보다 더 무거운 하나 이상의 할로젠 원자;

하기를 포함하는 반응물과 접촉시키는 단계를 포함한다:

- 수성상,

- 염기,

- 수소첨가 촉매로서 주기율표의 제 8 족 및 제 4 주기 또는 제 6 주기에 속하는 금속, 및

- 기상과 평형인 농도로 수성상에 용해된 수소 (이 경우 수소의 분압은 50 kPa 이상, 유리하게는 50 kPa 내지 2×10^7 Pa).

물론, 수성상은 액상이다.

본 발명은 상기 sp^3 혼성 원자가 두 개의 불소 원자를 가진 경우를 보다 특히 목표로 하고 있다.

바람직한 전자 끄는 작용기는 한편으로는 치환될 수 있는 아릴, 또 한편으로는 함메트 상수 σ_p 가 0.1 이상인 것이며, σ_p , σ_i 의 유도 성분이 0.1 이상, 유리하게는 0.2 이상, 바람직하게는 0.3 이상인 것이 또한 바람직하다 (참조예: March, "Advanced Organic Chemistry", 3판, John Wiley and Son, 242 내지 250 쪽 및 특히 표 4 및 표 5).

오직 단일의 전자 끄는 기 (또는 작용기) 및 단일의 불소만 있는 경우, 하기의 하나, 바람직하게는 둘 다의 조건을 충족시키는 것이 좋다:

- 전자 끄는 기가 0.15 이상, 유리하게는 2 이상, 바람직하게는 3 이상의 σ_i 를 나타내거나; 또는

· 치환되어야 하는 할로젠이 π 결합 (카르보닐 및 니트릴 결합을 포함하는 이중, 삼중 또는 방향족 결합)의 알릴 위치에 있다 (π 결합이 전자 끄는 기에 속할 수 있다).

전자 끄는 기(EWG)들 중 하기의 것들을 언급할 수 있다:

- 치환된 칼코젠(chalcogen) 원자,
- 아릴기,
- 결합 분자의 나머지 부분과 연결하는, 결합을 가진 원자가, 둘 이상의 불소 원자에 연결된 탄소 원자인 기,
- 과불화 황(예를 들어 SF_5)의 원자번호 이상의 원자번호를 갖는 칼코젠; 및
- 카르복실, 술폰 및 술폰 작용기, 즉 카르복실, 술폰 및 술폰 산으로부터 유도된 작용기 [이들 작용기는 산 작용기인 것이 바람직할 수 있으나 (산 형태 또는 유리하게는 염 형태) 또한 아마이드, 이미드 및 에스테르일 수도 있다].

일반적으로, 방법은 전자 끄는 기(EWG)가 염 형태로 된 산 작용기에 대응할 때 특히 잘 진행된다.

바꾸어 말하면, 전자 끄는 기(EWG)가 음전하의 기들로부터 선택되는 것이다.

제 8 족의 금속들 중에서, 제 4 주기의 것들이 바람직하고, 특히 니켈 및 코발트, 더욱 특히 니켈이 바람직하다. 본 출원에서는, 1966년 1월 프랑스 화학회보의 추록으로 발행된 원소 주기율표를 참조한다.

이는 백금계 금속이, 제거될 불소에 관해 상대적으로 보통의 선택도를 나타내기 때문이다. 그러나, 백금 주기가 팔라듐 주기보다 바람직하다.

본 방법에서 가장 용이하게 사용되는 형태는 고체 촉매 형태이며, 보다 특별히, 니켈 및 코발트의 경우에는, "라니(Raney)"형이다.

바람직한 촉매는 라니 니켈 기재의 촉매, 즉 주요 활성원소, 바람직하게는 유일한 활성원소가 라니 니켈인 촉매이다.

기질은 일반적으로 50 탄소수 초과를 나타내지 않으며, 25 초과 조차도 나타내지 않는다. 그러나, 방법이 기상 경로와 같은 한계를 나타내지는 않아, 분자량이 결정적인 특성을 가지지는 않음이 주목되어야 한다.

양호한 수율 및 양호한 선택도를 얻기 위해, pH를 가능한 산 작용기를 이온화하기에 충분한 값에서, 보다 일반적으로 4 이상, 유리하게는 7 이상, 바람직하게는 10 이상에서 유지하면서 반응을 수행하는 것이 대단히 바람직하다.

반응 매질에 도입되는 염기의 양은 선택적 수소첨가 탈할로젠화 동안 생성된 할로젠화수소산을 중화하는 데 필요한 양 이상, 및 적당하다면 기질의 산 작용기를 중화하는 데 필요한 염기의 양 이상(후자가 상기 작용기를 나타내는 경우)이다. 염기의 양이, 생성된 할로젠화수소산의 중화, 및 기질의 산 작용기의 중화에 필요한 양의 세 배, 심지어 두 배 조차도 초과하는 것은 드물다.

일반적으로, 불소보다 더 무거운 할로젠은 염소이다. 사실, 염소는 기술적 관점에서가 아니라 경제적 관점에서 바람직한 할로젠이다. 염소를 선택하면, 불소에 대한 수소첨가 탈할로젠화의 선택성이 보다 어려워진다. 본 발명은 할로젠이 요오드인 경우에는 거의 유리하지 않다. 이는 불소와 요오드 사이의 선택도가, 본 방법의 효과가 브롬 및 하물며 염소의 경우보다 덜 나타나도록 하는 정도이기 때문이다.

수소첨가 탈할로젠화 반응은 주위 온도 (약 20 °C) 내지 약 150 °C의 온도에서 수행되는 것이 유리하다. 본 명세서에서, 용어 "약"은 그 뒤에 오는 숫자가 수학적으로 반올림된 숫자에 해당한다는 사실, 및 특히 숫자의 오른쪽 끝의 숫자(들)이 0인 경우 (물론, 다른 식으로 명기되지 않았다면), 이 0들은 자릿수를 표시하는 0이며 유효숫자가 아니라는 사실을 강조하기 위해 이용된다. 일반적으로 30 °C 내지 100 °C (유효숫자 두자리)의 온도에서 수소첨가 탈할로젠화를 수행하는 것이 바람직하다.

염기가 반응 매질에 완전히 용해될 필요는 없다. 약간 용해되어 원하는 값으로 pH를 유지시켜주기만 하면 충분하다.

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 산화물 및 염기성 염, 그리고 대응하는 수산화물을 특히 언급할 수 있다.

단독으로 또는 OH^-/H^+ 이온의 전달을 촉진하기 위해, 유기 염기가 또한 사용될 수 있다. 후자 가운데, 수산화암모늄 또는 일차, 이차 또는 삼차 아민을 언급할 수 있다. 다른 상전이제, 특히 크라운 에테르 같은 "크립탄트"를 또한 사용할 수 있다.

유기 염기가 낮은 용해도의 염기(특히 무기 염기)의 작용을 촉진시키기 위해 사용되는 경우, 그들은 몰로 (또는 보다 일반적으로는 당량으로) 표시하여 기질 양의 약 0.1 배의 수준에서 사용될 수 있다. 무기 염기 및 아민을 함께 사용하는 경우, 아민의 양이 당량으로 표시하여 기질 양의 0.4 배를 초과하는 것은 무의미하다. 바람직한 아민은 쉽게 알킬화될 수 없는 아민, 특히 삼차 아민이다.

기질이 수성상에 적어도 일부 용해되는 것을 돕기 위해 제 3 용매를 제공하는 것이 유리할 수 있다.

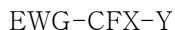
제 3 용매로서, 물과 부분적으로 또는 바람직하게는 어떠한 비율로도 혼합될 수 있으나, 물보다는 극성이 덜한 용매 중 하나를 선택하는 것이 바람직하다.

이들 용매는 반응 조건 하에서 수소첨가될 수 없는 것이 바람직하다. 이 제한에 따라, 특히 케톤 및 니트릴이 배제되거나, 온화한 조건을 선택하게 될 수 있다.

따라서, 고찰될 수 있는 용매 가운데, 에테르, 알콜 및 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.

보다 일반적으로, 반응 혼합물의 성분 및 특히 기질이 반응 조건 하에서 수소첨가될 수 있는 작용기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

기질은 일반적으로 하기 화학식에 해당한다:



- 여기서 X는 불소보다 상위 랭크(rank)의 할로젠 (즉, 본질적으로 염소 및 브롬, 바람직하게는 염소)을 나타내며;
- 여기서 Y는 수소 (그러나 이는 바람직한 것은 아니다), 할로젠 원자 (유리하게는 불소), 유리하게는 전자 끄는 탄소질의 라디칼 또는 심지어 전자 끄는 기 (본 설명 및 특히 하기에서 정의되는 것으로서) 를 나타내고;
- 여기서 EWG는 전자 끄는 기를 나타내며, 이의 가능한 작용기는 반응 조건하에서 불활성이다.

기질의 전체 탄소수는 유리하게는 1 내지 15, 바람직하게는 2 내지 10 의 근사 범위 내이다 (기질이 아마이드, 이미드 또는 에스테르 작용기 형태들 중 하나의 산인 경우, 상기 작용기의 탄소질 부분은 제외)

Y는 하기가 유리하다:

- 불소
- 만약 일불화 메틸($-\text{CH}_2\text{F}$)을 수득하고자 한다면, Y는 같은 조건의 X와 같은 값을 가질 수 있다
- 화학식 (II)의 잔기 $\text{R}-(\text{CE}_2)_p-$

여기서 E기는 상호 동일하거나 상이하며, 불소 또는 화학식 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 의 과불화 라디칼을 나타내며 (식 중 n은 8 이하, 유리하게는 5 이하의 정수이다);

여기서 p는 2 이하의 정수를 나타내고;

여기서 R은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄화수소 라디칼, 유리하게는 알킬 또는 아릴 라디칼이다.

EWG는 하기로부터 선택되는 것이 바람직하다:

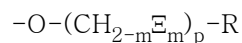
- 유리하게는 그 핵에 전자가 결핍된 아릴 (전자 끄는 작용기를 가진 동일원소 고리 또는 구성원소가 6 개인 이종원소 고리);
- 산 작용기 (즉, 산성 수소를 갖는, 유리하게는 pKa가 7 이하, 바람직하게는 4 이하인 기)이며, 양성자를 준금속, 유리하게는 칼코젠 원자, 바람직하게는 산소 원자가 가지고 있는 것들로부터 산 작용기를 선택하는 것이 바람직하다);
- 알킬옥실 라디칼 (이 경우, EWG는 유리하게는 식 $-O-(CH_2-mE_m)_p-R$ 에 해당한다. 하기 참조).

따라서 EWG가 화학식 (III) $-Z-H$ 또는 $-Z^-$ 에 해당하는 것이 바람직하다 (식 중, Z는 유리하게는 $-C(O)-O^-$; $-S(O)-O^-$; $-S(O)_2-O^-$ 로부터 선택되는 2개의 라디칼을 나타낸다).

바람직한 기질들 중, 카르복실 작용기를 가진 탄소 원자 상에 1- 또는 2-불화된 카르복실산을 보다 특히 언급할 수 있는데, 특히 α 탄소에 염화 및 불화가 둘 다 이루어진 것을 언급할 수 있다.

벤질 위치에 있는 탄소가 불화 및 염화된 아르알킬 또한 언급할 수 있다.

마지막으로, 특정 성질 및 특별한 장점을 나타내는 기질로서 에테르 작용기를 갖는 하나 이상의 탄소에 염화 및 불화가 둘 다 이루어진 에테르를 언급할 수 있는데, 여기서 EWG는 하기 화학식에 해당한다:



- 여기서 E기는 상호 동일하거나 상이하며, 불소 또는 식 C_nF_{2n+1} 의 과불화 라디칼을 나타내며 (이 경우 n은 8 이하, 유리하게는 5 이하의 정수이다);
- 여기서 p는 2 이하의 정수를 나타내고;
- 여기서 m 값은 상호 동일하거나 상이하며, 0 또는 2 이하의 정수를 나타내고;
- 여기서 R은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 10 이하의 탄화수소 라디칼, 유리하게는 알킬 또는 아릴 라디칼이다.

m 값, X 값, 및 p가 1일 때의 R 값은 유리하게는 산소를 가진 연결부가 하나 이상의 수소 원자 및 불소 원자를 나타내도록 선택된다. 이는 특히 데스플루란(desflurane)과 같은 마취용 에테르의 합성 동안에 특히 유리할 수 있다.

할로젠에 수소 β 를 나타내지 않는 기질이 수소첨가 탈할로젠화되는 방법이 특히 유리하다 (도입부에서의 문제에 관한 설명 참조).

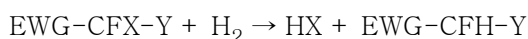
기질은 (이는 단지 드물게 유리하지만) EWG-CFX-형의 수개의 부위를 포함할 수 있으며, 이 경우 다양한 X 기가 동시에 수소에 의해 대체될 것이다.

본 방법은 α 탄소가 염화된, 불화 카르복실산, 특히 클로로디플루오로아세트산에 특히 유리하다고 밝혀졌는데, 이는 디플루오로아세트산을 수득하는 것을 가능하게 한다.

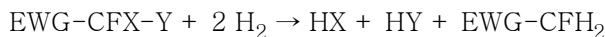
상기 언급된 이들 카르복실 작용기는 산의 염, 일반적으로 알칼리성 염의 형태로 사용되는 것이 유리하다.

그러나, 이들은 다른 형태, 특히 상기 언급된 산으로부터 유도된 작용기로 사용될 수 있다 (예를 들어, 에스테르, 이미드 또는 아미드).

반응의 화학량론은 하기와 같다:



그리고, X 값으로부터 Y가 선택될 때 하기와 같다:



하기의 비제한적 실시예는 본 발명을 예시한다:

실시예 1

57 g의 물을 Hastelloy HB2로 만든 300 ml Sotalem 반응기에 도입하고, 교반을 시작하며, 57 g의 클로로디플루오로아세트산 (0.44 몰)을 냉각하면서 가했다. 137 g의 10 N 수산화나트륨 수용액 (약 1.2 몰)을 여전히 냉각하면서 도입했다. 이어서 1 g의 라니 니켈을 가했다. 반응기를 닫고, 10 bar에서 질소로 2 번, 10 bar에서 수소로 2 번 퍼징을 수행했다.

반응기는 20 bar의 압력하에 두고, 교반하면서 70 °C에서 가열을 수행했다. 반응기는 20 bar의 일정한 압력 하에서 유지되었다. 수소 소비가 종료할 때, 이들 조건을 15 분간 더 유지하고 나서, 반응기를 20 °C로 냉각했다. 따라서 이에 수소 소비량은 화학량론상의 양과 실질적으로 동일했다. 퍼징은 10 bar에서 질소로 2 번 수행했다.

촉매는 여과하여 제거했다. 이온교환크로마토그래피에 의해 반응 매질을 분석함으로써, 98.7 %의 나트륨 디플루오로아세테이트 RY로, 99.8 %의 DC(전환율)를 얻었다.

비교예 2

반응은 실시예 1과 같이 수행하되, 단 촉매로서 5 %의 팔라듐을 포함하는 0.50 g의 Pd/C를 사용했다. 결과는 하기와 같았다:

수소 소비량 = SA (즉, 화학량론상의 양)의 약 50 %:

- DC = 25 %

- RY(반응수율)_{나트륨 디플루오로아세테이트} = 12 %

- CY(전환수율) = 50 %

- RY_{나트륨 아세테이트} = 10 %

비교예 3

반응은 실시예 1과 같이 수행하되, 단 수산화나트륨을 뺐다. 결과는 하기와 같았다:

수소 소비량 = SA (즉, 화학량론상의 양)의 약 10 %:

- DC < 10 %

- 상당량의 불소 이온 존재

- 아세트산 존재

- 불화니켈 존재

- 매우 작은 양의 DFA (디플루오로아세테이트) 존재.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 갖는 sp^3 혼성 탄소 원자를 나타내는 기질을:

- 카르복실, 술폰 및 술폰 작용기로부터 선택되는 음전하의 전자 끄는 기,
- 하나 이상의 불소 원자, 및
- 염소(Cl) 및 브롬(Br)으로부터 선택되는 불소보다 더 무거운 하나 이상의 할로젠 원자;

하기를 포함하는 반응물과 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 수소첨가 탈할로젠화 방법:

- 수성상,
- 염기,
- 원소 주기율표의 제 8 족과 제 4 주기에 속하는 금속, 또는 제 8 족과 제 6 주기에 속하는 금속, 및
- 기상과 평형인 농도로 수성상에 용해된 수소 (이 경우 수소의 분압은 50 kPa 이상임).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 sp^3 혼성 탄소 원자가 두 개의 불소 원자를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 8 족에 속하는 금속이 니켈 및 코발트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 8 족에 속하는 금속이 "라니"형의 니켈 또는 코발트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 8 족에 속하는 금속이 라니 니켈인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 수성상의 (표준 조건하에서 측정된) pH가 4 이상의 값에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 기질은 산이며, 도입되는 염기의 양은 상기 산의 중화 및 선택적 수소첨가 탈할로젠화에 의해 생성되는 할로젠화수소산의 중화에 필요한 양 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 불소보다 무거운 상기 할로젠은 염소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계는 주위 온도 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계는 30 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 염기는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 수산화물, 탄산염, 염기성 염 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 수성상은 기질의 용해를 돕는 제 3 용매를 포함하며, 그 제 3 용매는 유리하게는 물과 어떠한 비율로도 혼합될 수 있으나, 물보다 극성이 덜한 용매로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 용매는 에테르, 알콜 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 기질은 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

- α탄소가 염화된 불화 카르복실산,

- 벤질 위치에 있는 탄소가 불화 및 염화된 아르알킬, 및
- 에테르성 작용기를 갖는 하나 이상의 탄소가 염화 및 불화 둘 다 된 에테르.

청구항 17.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 기질은 α 탄소가 염화된 불화 카르복실산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 상기 수소의 분압이 50 kPa 내지 2×10^7 Pa 인 방법.

청구항 19.

제 8 항에 있어서, 상기 pH가 7 이상의 값에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 8 항에 있어서, 상기 pH가 10 이상의 값에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 17 항에 있어서, 상기 α 탄소가 염화된 불화 카르복실산은 클로로디플루오로아세트산인 방법.