(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3543368号
(P3543368)
(45)発行日　平成16年7月14日(2004.7.14)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07C 51/62　C07C 51/62
C07C 53/48　C07C 53/48

請求項の数 2　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平6-157508
(22)出願日　平成6年7月8日(1994.7.8)
(65)公開番号　特開平8-27058
(43)公開日　平成8年1月30日(1996.1.30)
審査請求日　平成13年4月3日(2001.4.3)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　大春　一也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　熊井　清作
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　穴吹　智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジフルオロ酢酸フルオリドと臭素とを光照射下で反応せしめることを特徴とするブロモジフルオロ酢酸フルオリドの製造方法。
【請求項２】
光照射に用いる光が、２８０ｎｍ以下の波長をカットした光である請求項１に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
ブロモジフルオロ酢酸フルオリドは各種の触媒、医農薬の中間体および機能性材料の中間体等に用いられる有用な化合物である。本発明は、ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの新規な製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ブロモジフルオロ酢酸の製造方法としては、１，２－ジブロモクロロトリフルオロエタンと発煙硫酸を反応させる方法（特開昭５７－４０４３３、特開昭５７－４０４３４、特開昭５７－４０４３５）、臭素とテトラフルオロエチレンと三酸化イオウとを反応させる方法（特開平３－３８５４３）、１，４－ジブロモヘキサフルオロ－２－ブテンをオゾン酸化する方法が知られている。

【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、発煙硫酸や三酸化イオウを用いる方法はブロモジフルオロ酢酸フルオリドと、反応副生成物である二酸化イオウが共沸し、満足できる収率で得ることができない問題がある。またオゾン酸化法は、原料の入手が困難である問題がある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものである。本発明者らは、新規なブロモジフルオロ酢酸フルオリドの製造方法について鋭意検討を重ねた結果、入手が容易な原料から高収率でブロモジフルオロ酢酸フルオリドを製造する方法を見いだした。
【０００５】
すなわち、本発明は、ジフルオロ酢酸フルオリドと臭素とを光照射下で反応せしめることを特徴とするブロモジフルオロ酢酸フルオリドの製造方法を提供する。
【０００６】
本発明のジフルオロ酢酸フルオリドは、式CF_2HCOFで表される化合物である。該化合物は、公知の化合物であり、１－アルコキシ－１，１，２，２－テトラフルオロエタンをルイス酸存在下で分解することにより容易に合成できる化合物である。
【０００７】
本発明はジフルオロ酢酸フルオリドと臭素とを光照射下で反応せしめることが特徴である。本発明の反応における光源としては、臭素を活性化するものであれば特に限定されない。たとえば高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ等が使用可能である。
【０００８】
また、反応生成物のブロモジフルオロ酢酸フルオリドは、紫外線を吸収すると一部が分解し、フッ酸を生ずる可能性がある。したがって、光源からの光は、２８０ｎｍ以下の波長をカットすることが望ましい。
【０００９】
一般に、フッ酸の発生を伴う光反応においては、フッ酸量が微量であったとしても光源を保護するガラスが腐食し失透する恐れがある。ガラスの腐食および失透は、反応率の早期低下を導くだけでなく、安全性の点でも問題である。
【００１０】
したがって、本発明においては、光源からの光が導入される透明壁の反応物と接触する面に、保護層を設けるのが好ましい。保護層を設けることにより、光源部のガラスと反応生成物とが直接触れることを防ぎ、長期間にわたって反応を円滑に進行させることができる。該透明壁としては、光源を保護するガラス筒やガラス管等が挙げられる。
【００１１】
保護層としては光源部より照射された有効な光を透過させるものであれば特に限定されない。例えば、反応に有効な光を透過させる樹脂等が挙げられる。本発明の保護層としては、フッ素樹脂が好ましく、特に透明性のフッ素樹脂が好ましい。透明性のフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン－パーフルオロビニルエーテル共重合体（以下、ＰＦＡと記す。）、エチレン－テトラフルオロエチレン系の共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン系の共重合体、旭硝子社製商品名「サイトップ」、デュポン社製商品名「テフロンＡＦ」等が挙げられる。
【００１２】
本発明の反応は、液相反応または気相反応のいずれで実施してもよい。液相反応で実施する場合には、溶媒系または無溶媒系のいずれでも可能である。液相反応で溶媒を用いる際には、原料および臭素の溶解度の高い溶媒を用いるのが好ましく、たとえばパーフルオロヘキサン等のパーフルオロ化合物、四塩化炭素、クロロホルム等が好ましい。また、本発明の反応は、触媒等を存在させなくても、満足に進行させ得る。
【００１３】

反応温度は、気相反応においては通常は室温～２００℃の範囲が好ましく、さらには５０～１５０℃がより好ましい。また、液相反応においては通常は－５０～＋１００℃が好ましく、さらには－２０～＋５０℃が好ましい。反応時間は、光源の種類、反応液の量などにより、大きく異なり、各々の条件に応じた任意の時間が設定され得る。

【００１４】

反応圧力は、気相反応においても液相反応においても特に限定されず、任意の圧力で実施できる。本発明の反応は、常圧であっても容易に進行するが、液相で反応を行う場合には原料および生成物の沸点等の点から、加圧系で実施するのが好ましい。反応圧力や反応温度等の反応条件は、適宜変更可能である。

【００１５】

臭素の量は、ジフルオロ酢酸フルオリド１モルに対して、理論的には１モル必要であるが、気相反応においては必要な化学量論量の約２０～４００％、好ましくは５０～４００％の量が、反応の収率の点から望ましい。また、本発明の反応は、臭素、反応中間体、および反応生成物に対して不活性な化合物、例えば窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、または炭酸ガス等を存在させて実施してもよい。該不活性な化合物の量は、ジフルオロ酢酸フルオリドの１モルに対して、０～５０モル％程度が好ましい。

【００１６】

本発明によって製造されたブロモジフルオロ酢酸フルオリド（$CBrF_2COF$）は、必要に応じて蒸留等の精製処理を施して高純度のものとできる。該ブロモジフルオロ酢酸フルオリドは触媒、医農薬中間体、および機能性材料の中間体として有用な化合物である。

【００１７】

以下に、本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、かかる説明によって本発明は何等限定されない。

【００１８】

【実施例】

［実施例１］

５００ｃｃのＰＦＡ製の容器を６０℃の温水浴中に漬け、ジフルオロ酢酸フルオリドと臭素のモル比が１／１に調整された６０℃の混合ガスを、容器内のガスが完全に置換されるまで常圧で導入した。導入終了後、外部より４００Ｗの高圧水銀灯を１０分間照射した。反応終了後、反応粗ガスを^{19}Ｆ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフにより分析した。その結果ジフルオロ酢酸フルオリドの転化率は８７％、ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの選択率は８２％であった。

【００１９】

［実施例２］

内容積３０ｃｃのＰＦＡチューブ型反応器に、あらかじめジフルオロ酢酸フルオリドと臭素のモル比が１／１．５に調整された反応ガスを、８０℃の恒温槽中で、反応管内圧が２ｋｇ／ｃｍ^2（ゲージ圧）になるように導入した。導入終了後外部よりパイレックス（米国コーニング社登録商標）製（２８０ｎｍ以下の波長をカット）の保護管の付いた４００Ｗの高圧水銀灯を２０分間照射した。反応終了後、反応粗ガスを^{19}Ｆ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフにより分析した。その結果ジフルオロ酢酸フルオリドの転化率は９９％、ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの選択率は８９％であった。

【００２０】

［実施例３］

反応ガスとしてジフルオロ酢酸フルオリドと臭素と窒素とのモル比が１／１．２／１に調整されたものを使う以外は、実施例２と全く同様に反応を行い、反応終了後、反応粗ガスを^{19}Ｆ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフにより分析した。その結果ジフルオロ酢酸フルオリドの転化率は８９％、ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの選択率は８４％であった。

【００２１】

［実施例４］

－８０℃の冷却管を取り付けた１０００ｃｃのＰＦＡライニング反応器に、ジフルオロ酢

酸フルオリドを１．０ｋｇ仕込み、反応温度－１０℃で臭素を１ｍｏｌ／ｈで液中に導入しながら、表面を透明フッ素樹脂「サイトップ」でコーティングしたパイレックス（同前）製（２８０ｎｍ以下の波長をカット）の保護管の付いた４００Ｗの高圧水銀灯で、内部より光照射し、反応を行った。１０時間反応後、反応粗生成物を^{19}Ｆ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフにより分析した。その結果ジフルオロ酢酸フルオリドの転化率は６０％、ブロモジフルオロ酢酸フルオリドの選択率は７８％であった。

【００２２】

【発明の効果】

また、本発明方法によれば、入手が容易な原料を用い、かつ、触媒等を用いずに、非常に効率的に、かつ高収率でブロモジフルオロ酢酸フルオリドが得られる。また、本発明方法は、工業的に実施する場合にも適した方法である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６１－２８０４４６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１２２４４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１０６６４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１００３２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１１５４３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－００５１０５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第５２５９９３８（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

C07C 51/62
C07C 53/46
C07C 53/48
C07C 53/38