

(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2011-522772

(P2011-522772A)

(43) 公表日 平成23年8月4日(2011.8.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 29/38 (2006.01)	C O 7 C 29/38 C S P	4 H O O 6
C O 7 C 31/34 (2006.01)	C O 7 C 31/34	4 H O 4 8
C O 7 C 17/23 (2006.01)	C O 7 C 17/23	
C O 7 C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18	
C O 7 C 69/14 (2006.01)	C O 7 C 69/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-535049 (P2010-535049)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年11月20日 (2008.11.20)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/084107		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/067571		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
(31) 優先権主張番号	A200712916		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年11月20日 (2007.11.20)		7
(33) 優先権主張国	ウクライナ (UA)	(74) 代理人	100127926
(31) 優先権主張番号	A200812034		弁理士 結田 純次
(32) 優先日	平成20年10月10日 (2008.10.10)	(74) 代理人	100140132
(33) 優先権主張国	ウクライナ (UA)		弁理士 竹林 則幸
(31) 優先権主張番号	61/104,334	(72) 発明者	マリオ・ジョウゼフ・ナッパ
(32) 優先日	平成20年10月10日 (2008.10.10)		アメリカ合衆国デラウェア州19711.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ニューアーク、オークリッジコート3
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ヒドロフルオロアルカノールおよびヒドロフルオロアルケンの合成

(57) 【要約】

本明細書に、構造 $R_f C F C l C H R O H$ のヒドロフルオロアルカノールの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、および I から選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と、ヒドロフルオロアルカノールを回収する工程とを含む方法が記載される。本明細書に、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、および I から選択される) のハロフルオロカーボンから構造 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンを製造する方法であって、(1) 構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、および I から選択される) のハロフルオロカーボンをアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程と、または (2) 構造 $R_f C F X C H R O H$ のヒドロフルオロアルカノールもしくは構造 $R_f C F X C H R O M X$ (式中、 M は + 2 酸化状態の反応性金属である) のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケンを形成する工程と、ヒドロフルオロアルケンを単離する工程とを含む方法もまた記載される。特に、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンがこの方法で製造されてもよい。式 $R_f C F C l C H R O C (= O) R'$ の化合物もまた記載される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造 $R_f C F X C H R O H$ のヒドロフルオロアルカノールの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、および I から選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程とを含む、方法。

【請求項 2】

ヒドロフルオロアルカノールを回収する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R_f が 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

R_f がパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ - n - プロピル、パーフルオロ - i - プロピル、パーフルオロ - n - ブチルおよびパーフルオロ - i - ブチルからなる群から選択される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

R_f がパーフルオロメチルである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

アルデヒドがホルムアルデヒドである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

活性金属に加えて亜鉛塩を添加することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 10】

亜鉛塩が酢酸亜鉛である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に第四級アンモニウム塩を添加することをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

反応溶媒がアルキル、ジアルキル、およびトリアルキル直鎖または環式アミン、 N - メチルピロリジン、 N - メチルピペリジン、ピリジン、アルキル - 置換ピリジン、ジメチルホルムアミド、ピラジンまたはピリミジン、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

反応溶媒がピリジン、アルキル - 置換ピリジン、またはそれらの混合物である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

ハロフルオロカーボンが相当するハイドロフルオロカーボン $R_f C F H_2$ をハロゲン化することによって製造される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

構造 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、および I から選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコ

50

キシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを第2工程で還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程とを含む、方法。

【請求項16】

ヒドロフルオロアルケン生成物を単離する工程をさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドからなる群から選択される請求項15に記載の方法。

10

【請求項18】

反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される請求項15に記載の方法。

【請求項19】

活性金属に加えて亜鉛塩を添加することをさらに含む請求項15に記載の方法。

【請求項20】

亜鉛塩が酢酸亜鉛である請求項19に記載の方法。

20

【請求項21】

アルデヒドがホルムアルデヒドであるとき、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に第四級アンモニウム塩を添加することをさらに含む、請求項17に記載の方法。

【請求項22】

還元脱ヒドロキシハロゲン化が金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物および反応性金属と反応させることを含み、前記反応性金属が請求項15に記載の反応性金属と同じもの、または異なるものである請求項15に記載の方法。

【請求項23】

反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される請求項22に記載の方法。

30

【請求項24】

カルボン酸無水物が無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、およびギ酸無水物からなる群から選択される請求項22に記載の方法。

【請求項25】

ヒドロフルオロアルケンのR基がH、 CH_3 および C_2H_5 からなる群から選択される請求項15に記載の方法。

【請求項26】

R_f が1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である請求項15に記載の方法。

40

【請求項27】

R_f が CF_3 である請求項26に記載の方法。

【請求項28】

R_f が CF_3 であり、RがHである請求項15に記載の方法。

【請求項29】

ハロフルオロカーボンが相当するハイドロフルオロカーボン R_fCFH_2 をハロゲン化することによって製造される請求項15に記載の方法。

【請求項30】

50

還元脱ヒドロキシハロゲン化が金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と；脱水剤を前記ヒドロフルオロアルカノールと混合し、それによってガス混合物を形成する工程と；触媒を前記ガス混合物と接触させ、それによってヒドロフルオロアルケン形成する工程とを含む請求項 15 に記載の方法。

【請求項 31】

脱水剤がメタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、アルコール、アルデヒドおよび一酸化炭素からなる群から選択される少なくとも 1 種のガスである請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

触媒が遷移金属である請求項 30 に記載の方法。

10

【請求項 33】

遷移金属がニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属である請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

触媒が担持触媒である請求項 30 に記載の方法。

【請求項 35】

担持触媒が遷移金属と担体とを含む請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

担体が活性炭および - アルミナからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 35 に記載の方法。

20

【請求項 37】

式：



(式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 R は $C H_3$ 、 $C H_3 C H_2$ 、 $C H_3 C H_2 C H_2$ 、 $(C H_3)_2 C H$ または H であり、 X は $C l$ 、 $B r$ および I から選択され、 R' は $- C H_3$ 、 $- C_2 H_5$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_3$ 、 $C H_2 C H_2 C O_2 H$ 、 $C H_2 C H_2 C H_2 C O_2 H$ 、 $C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 C O_2 H$ および H からなる群から選択される)

を有する化合物。

30

【請求項 38】

R_f が $C F_3$ -、 $C F_3 C F_2$ -、 $C F_3 C F_2 C F_2$ -、 $(C F_3)_2 C F$ -、 $C F_3 C F_2 C F_2 C F_2$ - および $C F_3 C F (C F_3) C F_2$ - から選択される請求項 37 に記載の化合物。

【請求項 39】

R_f が $C F_3$ であり、 X が $C l$ であり、 R' が $C H_3$ である請求項 37 に記載の化合物。

【請求項 40】

構造 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_f C F X C H R O H$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_f C F X C H R O M X$ (式中、 M は + 2 酸化状態の反応性金属である) のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケン形成する工程を含む、方法。

40

【請求項 41】

ヒドロフルオロアルケン単離する工程をさらに含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

R_f がパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ - n - プロピル、パーフルオロ - i - プロピル、パーフルオロ - n - ブチルおよびパーフルオロ - i - ブチルからなる群から選択され、 X が $C l$ 、 $B r$ および I から選択され、 R が H 、 $C H_3$ 、 $C_2 H_5$ 、 $n - C_3 H_7$ 、および $i - C_3 H_7$ からなる群から選択される請求項 40 に記載の方法。

50

【請求項 4 3】

R_f が CF_3 であり、 R が H である請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

カルボン酸無水物が無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、およびギ酸無水物からなる群から選択される請求項 4 0 に記載の方法。

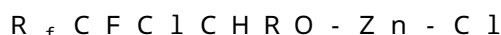
【請求項 4 5】

反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される請求項 4 0 に記載の方法。

10

【請求項 4 6】

式：



(式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 R は CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ または H である) を有する化合物。

【請求項 4 7】

R_f が CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 $CF_3CF_2CF_2$ -、 $(CF_3)_2CF$ -、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ - および $CF_3CF(CF_3)CF_2$ - からなる群から選択される請求項 4 6 に記載の化合物。

20

【請求項 4 8】

R_f が CF_3 であり、 R が H である請求項 4 6 に記載の化合物。

【請求項 4 9】

式：



(式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 R は CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ または H である) を有する化合物。

【請求項 5 0】

R_f が CF_3 であり、 R が H である請求項 4 9 に記載の化合物。

30

【請求項 5 1】

ヒドロフルオロエステルの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 Cl 、 Br 、および I から選択される) のハロフルオロカーบอนを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物とさらに反応させて式 $R_f C F X C H R O C (= O) R'$ (式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 R は H 、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R' は $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ および H からなる群から選択される) のエステルを得る工程とを含む、方法。

40

【請求項 5 2】

R_f が CF_3 であり、 R が H であり、 R' が CH_3 である請求項 5 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は一般に、ヒドロフルオロアルカノールの製造方法、ならびにヒドロフルオロアルケンの製造方法、特にヒドロフルオロアルカノールおよびヒドロフルオロアルカノールエステルから 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンを製造する方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

冷凍業界は、モントリオール議定書（Montreal Protocol）の結果として段階的に廃止されつつあるオゾン層破壊クロロフルオロカーボン（CFC）およびハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）の代替冷媒を見いだすために過去20～30年間取り組んできた。ほとんどの冷媒製造業者にとっての解決策は、ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒の商業化であった。しかしながら、HFCは、地球温暖化に関する懸念のために今規制されつつある。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 3 】

冷媒としてまたは2、3例を挙げると発泡剤、エアゾール噴射剤、鎮火剤もしくは消火剤、溶媒、および滅菌剤などの他の用途に有用である可能性があるハロカーボンの新規なおよびより良好な製造方法が常に必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

本発明は、ヒドロフルオロアルカノールおよびヒドロフルオロアルケンの製造を提供する。本明細書に、構造 $R_f C F X C H R O H$ のヒドロフルオロアルカノールの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ （式中、各Xは独立して、Cl、Br、およびIから選択される）のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と、任意選択的に、ヒドロフルオロアルカノールを回収する工程とを含む方法が記載される。

【 0 0 0 5 】

本明細書に、構造 $R_f C F X_2$ （式中、各Xは独立して、Cl、Br、およびIから選択される）のハロフルオロカーボンからヒドロフルオロアルケンを製造する方法であって、構造 $R_f C F X_2$ （式中、各Xは独立して、Cl、Br、およびIから選択される）のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、金属ヒドロフルオロアルコキシドを還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程と、任意選択的に、ヒドロフルオロアルケンを回収する工程とを含む方法もまた記載される。一実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケンを形成する工程を含む。別の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と、脱水剤を前記ヒドロフルオロアルカノールと混合し、それによってガス混合物を形成する工程と、触媒を前記ガス混合物と接触させ、それによってヒドロフルオロアルケンを形成する工程とを含む。

【 0 0 0 6 】

本明細書に、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンの製造方法もまた記載される。本方法は、 R_f が $C F_3$ である、上記のようなヒドロフルオロアルケンを製造する工程を含む。

【 0 0 0 7 】

本明細書に、式 $R_f C F X C H R O C (= O) R'$ （式中、 R_f は1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Rは $C H_3$ 、 $C H_3 C H_2$ 、 $C H_3 C H_2 C H_2$ 、 $(C H_3)_2 C H$ またはHであり、XはCl、Br、およびIから選択され、 R' は $- C H_3$ 、 $- C_2 H_5$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_3$ 、 $C H_2 C H_2 C O_2 H$ 、 $C H_2 C H_2 C H_2 C O_2 H$ 、 $C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 C O_2 H$ およびHからなる群から選択される）の新規ヒドロフルオロアルカノールエステル、ならびに式シクロ - ($- C F (R_f) C H R C F (R_f) C H R -$) の新規ハイドロフルオロカーボンもまた開示される。

【 0 0 0 8 】

構造 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_f C F X$

10

20

30

40

50

CHROHのヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_fCFXCHROMX$ （式中、Mは+2酸化状態の反応性金属であり、XはCl、Br、およびIから選択される）のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケンを形成する工程と、ヒドロフルオロアルケンを単離する工程とを含む方法もまた開示される。

【0009】

本明細書に、式 $R_fCFXCHRO-Zn-X$ （式中、 R_f は1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、XはCl、Br、およびIから選択され、Rは CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ またはHである）を有する化合物もまた開示される。

10

【0010】

多くの態様および実施形態が上に記載されてきたが、例示的であるにすぎず、限定されるものではない。本明細書を読んだ後で、当業者は、他の態様および実施形態が本発明の範囲から逸脱することなく可能であることを理解する。

【0011】

実施形態の任意の1つ以上の他の特徴および利益は、以下の詳細な説明から、および特許請求の範囲から明らかであろう。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に説明される実施形態の詳細を述べる前に、幾つかの用語が定義されるかまたは明確にされる。

20

【0013】

本明細書で用いるところでは、ホルムアルデヒドは、環式三量体1,3,5-トリオキサンの形態で、およびまたパラホルムアルデヒドまたはポリオキシメチレンとして存在することがまた知られる、構造 $H_2C=O$ を有する化合物を意味する。

【0014】

本明細書で用いるところでは、反応性金属はマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびインジウムのいずれかの粉末、ならびにまた亜鉛（II）塩などの反応性金属を意味する。マグネシウム削り屑は、より高い表面積および一般に少量の表面酸化物（それは反応性を低下させる）を持った小片を生成するためにカットされているマグネシウムの断片である。マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびインジウムの反応性金属粉末はRieke金属であり、これは本発明の反応などの反応において非常によく反応する高表面積金属粉末を生成する特有の手順によって製造される。いかなる特定の理論にも制約されることなく、Rieke金属は、それらが高い表面積を有し、不動態表面酸化物に乏しいので非常によく反応すると考えられる。

30

【0015】

本明細書で用いるところでは、脱水剤はメタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、アルコール、アルデヒド、および一酸化炭素からなる群から選択される少なくとも1種のガスを含むガスまたはガス混合物である。本明細書で用いるところでは、天然ガスは、メタンを主成分として有するが、ある量のエタン、ブタン、プロパン、二酸化炭素、窒素もまた含むガス混合物を意味する。

40

【0016】

本明細書で用いるところでは、脱ヒドロキシハロゲン化は、ヒドロキシル基と、Cl、BrおよびIから選択される、ハロゲン原子とを、ヒドロフルオロアルカノールの隣接炭素原子から除去してヒドロフルオロアルケンを形成することを意味する。

【0017】

一実施形態では、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノールなどの、式 $R_fCFXCHROH$ のヒドロフルオロアルカノール、2,3,3,3-テトラフルオ

50

ロ - 1 - プロペン (HFC - 1234yf) へ変換されてもよい中間体が製造される。一実施形態では、RはCH₃、CH₃CH₂、CH₃CH₂CH₂、(CH₃)₂CHまたはHからなる群から選択される。一実施形態では、R_fは1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である。別の実施形態では、R_fはそれぞれ、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ - n - プロピル、パーフルオロ - i - プロピル、パーフルオロ - n - ブチルおよびパーフルオロ - i - ブチル、すなわち、それぞれ、CF₃ - 、CF₃CF₂ - 、CF₃CF₂CF₂ - 、(CF₃)₂CF - 、CF₃CF₂CF₂CF₂ - およびCF₃CF(CF₃)CF₂ - からなる群から選択される。一実施形態では、R_fはCF₃であり、RはHである。一実施形態では、XはCl、Br、およびIから選択される。別の実施形態では、XはClである。

10

【0018】

一実施形態では、式R_fCFX₂ (式中、各Xは独立して、Cl、Br、およびIから選択される) のハロフルオロカーボンは、反応溶媒中でアルデヒド、および反応性金属と反応して金属ヒドロフルオロアルコキシドを生成する。一実施形態では、金属ヒドロフルオロアルコキシドは中和されて、単離することができるヒドロフルオロアルカノールを与える。幾つかの実施形態では、中和は、有機溶媒での希釈、および限定することなく希薄水性塩酸または希薄水性硫酸を含む、酸の希薄水溶液との反応を含む。水相からの有機溶媒相の分離時に、幾つかの実施形態では、有機溶媒相は水性塩溶液でさらに洗浄される。有機溶媒相は次に乾燥され、溶媒は蒸発または蒸留によって除去されてヒドロフルオロアルカノール生成物を与える。他の実施形態では、金属ヒドロフルオロアルコキシドは、中和なしにヒドロフルオロアルケンを生成するための後で記載されるような、さらなる反応に使用されてもよい。一実施形態では、ハロフルオロカーボンは1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンであり、ヒドロフルオロアルカノールは2 - クロロ - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノールである。

20

【0019】

式R_fCFX₂ (式中、各Xは独立して、Cl、Br、およびIから選択される) のハロフルオロカーボンは、相当するハイドロフルオロカーボンR_fCFH₂のハロゲン化によって製造されてもよい。例えば、R_fがCF₃であり、XがClである一実施形態では、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 134a) が1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2, 2 - ジクロロエタン (CFC - 114a) を製造するために塩素化される。

30

【0020】

幾つかの実施形態では、反応性金属に加えて、亜鉛塩がハロフルオロカーボンの反応を含む混合物に添加される。好適な亜鉛塩には、酢酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、クエン酸亜鉛、硫酸亜鉛およびそれらの混合物が含まれる。一実施形態では、亜鉛塩は酢酸亜鉛である。一実施形態では、添加される亜鉛塩の量は、ハロフルオロカーボンの1モル当たり0.1～1.0モルである。別の実施形態では、添加される亜鉛塩の量は、ハロフルオロカーボンの1モル当たり0.25～0.7モルである。別の実施形態では、添加される亜鉛塩の量は、ハロフルオロカーボンの1モル当たり0.5～0.6モルである。

40

【0021】

一実施形態では、アルデヒドはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドからなる群から選択される。一実施形態では、反応性金属対ハロフルオロカーボンのモル比は約1:1である。別の実施形態では、反応性金属対ハロフルオロカーボンのモル比は約2:1である。さらに別の実施形態では、反応性金属対ハロフルオロカーボンのモル比は約2.5:1である。一実施形態では、アルデヒド対ハロフルオロカーボンのモル比は約1:1である。別の実施形態では、アルデヒド対ハロフルオロカーボンのモル比は約2:1である。さらに別の実施形態では、アルデヒド対ハロフルオロカーボンのモル比は約3:1である。

【0022】

パラホルムアルデヒドがアルデヒドとして使用される幾つかの実施形態では、第四級ア

50

ンモニウム塩が反応に添加される。一実施形態では、第四級アンモニウム塩は、ビス - アルキルジメチルアンモニウムアセテートである。いかなる特定の理論にも制約されることなく、かかる第四級アンモニウム塩は、ホルムアルデヒドへのパラホルムアルデヒドの分解を促進すると考えられる。幾つかの実施形態では、添加される第四級アンモニウム塩の量は、パラホルムアルデヒドの量の約 1 % ~ 約 20 重量 % である。他の実施形態では、添加される第四級アンモニウム塩の量は、パラホルムアルデヒドの量の約 5 % ~ 約 10 重量 % である。

【 0 0 2 3 】

ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は反応溶媒中で行われる。一実施形態では、反応溶媒はアルキル、ジアルキル、およびトリアルキル直鎖または環式アミン、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、スルホキシド、エーテル、ピリジンまたはアルキル - 置換ピリジン、ピラジンまたはピリミジン、アルキルおよび芳香族ニトリル、ヘキサメチルホスホルアミド、アルコール、エステル、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態では、アルコール溶媒はメタノールである。一実施形態では、エステル溶媒はギ酸メチルである。一実施形態では、スルホキシド溶媒はジメチルスルホキシドである。一実施形態では、アルキルニトリル溶媒はアセトニトリルである。一実施形態では、芳香族ニトリル溶媒はベンゾニトリルである。別の実施形態では、反応溶媒はトリアルキルアミン、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、ピリジン、アルキル - 置換ピリジン、ジメチルホルムアミド、ピラジンまたはピリミジン、およびそれらの混合物からなる群から選択される。別の実施形態では、反応溶媒はジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ピリジン、ジメチルアセトアミド、1, 4 -ジオキサン、N - メチルピロリドン、ジエチルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される。さらに別の実施形態では、反応溶媒はピリジンまたはアルキル - 置換ピリジン、またはそれらの混合物である。さらに別の実施形態では、反応溶媒はピリジンまたはアルキル - 置換ピリジンと、ジメチルホルムアミドとの混合物である。

10

20

30

【 0 0 2 4 】

一実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に存在する水の量は 1000 ppm 未満である。別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に存在する水の量は約 500 ppm 未満である。さらに別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に存在する水の量は約 100 ~ 約 300 ppm である。

【 0 0 2 5 】

一実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は約 30 ~ 約 100 の温度で行われる。別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は約 50 ~ 約 80 の温度で行われる。一実施形態では、反応は約 3 ~ 約 10 時間行われる。別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は約 4 ~ 約 8 時間行われる。さらに別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は約 4 ~ 約 6 時間行われる。

【 0 0 2 6 】

一実施形態では、アルデヒドは、反応前にある期間反応溶媒で前処理される。一実施形態では、パラホルムアルデヒドは、ハロフルオロカーボンおよび反応性金属との反応前に 60 で 4 時間ピリジン中にて前処理される。一実施形態では、前処理は 2 時間行われる。別の実施形態では、前処理は 6 時間行われる。さらに他の実施形態では、前処理は全くなく、リアクタントの全ておよび反応溶媒を順次反応容器に装入して直ぐに反応が開始される。

40

【 0 0 2 7 】

一実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は、閉鎖容器または他の反応器中で行われる。一実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は自生圧力下に行われる。別の実施形態では、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応は、未反応のハロフルオロカーボンの

50

逸脱を防ぐための好適な冷却器を備えた、開放容器または反応器中で行われる。

【0028】

本発明の別の態様によれば、構造 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法が提供される。この方法は、構造 $R_f C F X_2$ のハロフルオロカーボンをアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを生成する工程と、前記反応生成物を第2工程で還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程と、次にヒドロフルオロアルケンを単離する工程とを含む。

【0029】

一実施形態では、 R_f は1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である。特定の実施形態では、 R_f は $C F_3$ であり、 R は H である。

10

【0030】

一実施形態では、ヒドロフルオロアルケンの製造方法は、反応生成物を中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と；脱水剤をヒドロフルオロアルカノールと混合し、それによってガス混合物を形成する工程と；触媒をガス混合物と接触させ、それによってヒドロフルオロアルケンを形成する工程とを含む。

【0031】

一実施形態では、クロロフルオロアルカン、アルデヒドおよび反応性金属の反応生成物は、反応生成物混合物を溶媒、氷、および酸の水溶液の混合物で希釈することによって中和される。一実施形態では、溶媒は、ジエチルエーテルなどの、任意の一般に使用される有機溶媒である。一実施形態では、酸の水溶液は、塩酸などの、普通の鉱酸の水溶液である。生じた混合物をある期間攪拌した後、有機溶媒を含む層が分離される。一実施形態では、有機溶媒層はその後酸の希薄水溶液で、引き続き塩水溶液で洗浄してもよい。有機層は次に乾燥される。幾つかの実施形態では、乾燥は有機層を、無水硫酸マグネシウムまたは無水硫酸ナトリウムなどの、無水塩上で攪拌することによって成し遂げられる。幾つかの実施形態では、有機溶媒は次に、ヒドロフルオロアルカノールを得るために蒸発させてもよい。

20

【0032】

この実施形態では、ヒドロフルオロアルカノールは、一般式 $R_f' C H_2 O H$ (式中、 R_f' は $C F_3 C F C l -$ 、 $C F_3 C F_2 C F C l -$ 、 $C F_3 C F_2 C F_2 C F C l -$ および $C F_3 C F_2 C F_2 C F_2 C F C l -$ からなる群から選択される) を有するフルオロアルカノールからなる群から選択される少なくとも1種である。一実施形態では、ヒドロフルオロアルカノールは2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-クロロ-1-プロパノールである。

30

【0033】

一実施形態では、触媒は少なくとも1種の遷移金属である。金属はニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、および白金(Pt)からなる群から選択される。一実施形態では、触媒は、遷移金属と担体とを含む担持触媒である。担体は活性炭および - アルミナからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0034】

脱水剤はメタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、アルコール、アルデヒド、および一酸化炭素からなる群から選択される少なくとも1種のガスである。

40

【0035】

混合工程は約65～80 の範囲の温度で行われる。

【0036】

本方法は、接触工程の前にガス混合物を予熱する工程をさらに含む。予熱は約250～450 の範囲の温度で行われる。

【0037】

接触工程は好ましくは約400～700 の範囲の温度で行われる。接触工程はまた好ましくは約20～約25秒間行われる。

【0038】

50

本方法は、ヒドロフルオロアルケン中に含有されるいかなる残存HFも中和する工程であって、HFがヒドロフルオロアルケン生成物をKOH溶液に通すことによって中和される工程をさらに含む。

【0039】

ヒドロフルオロアルケン生成物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンまたは式： $R_f CF = CH_2$ （式中、 R_f は CF_3 、 CF_3CF_2 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ および $CF_3CF(CF_3)CF_2$ からなる群から選択される）で表される化合物からなる群から選択される任意のヒドロフルオロアルケンからなる群から選択される少なくとも1種のヒドロフルオロアルケンを含む。

10

【0040】

ガス混合物は、窒素、ヘリウム、およびアルゴンからなる群から選択される少なくとも1種の希釈不活性ガスをさらに含んでもよい。

【0041】

ヒドロフルオロアルケンへのヒドロフルオロアルカノールの転化率は約50～約100%の範囲にある。ヒドロフルオロアルケンへのヒドロフルオロアルカノールの選択率は約29～約100%の範囲にある。

【0042】

接触工程中の圧力は約1～約100psigの範囲にある。

【0043】

さらに本発明に従って、構造 $R_f CFXCHROH$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_f CFXCHROMX$ （式中、Mは+2の酸化状態の反応性金属である）のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケン进行形成する工程と、ヒドロフルオロアルケン进行単離する工程とを含む、構造 $R_f CF = CHR$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法が提供される。

20

【0044】

別の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物および反応性金属と反応させる工程を含む。この実施形態では、構造 $R_f CF = CHR$ のヒドロフルオロアルケンは、構造 $R_f CFXCHROH$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_f CFXCHROMX$ （式中、Mは+2酸化状態の反応性金属である）のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケン进行形成する工程と、任意選択的に、ヒドロフルオロアルケン进行単離する工程とによって製造される。この実施形態では、構造 $R_f CFXCHROH$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_f CFXCHROMX$ （式中、Mは+2酸化状態の反応性金属である）のヒドロフルオロアルコキシドは先ずカルボン酸無水物と反応して下に記載されるようなエステルを形成する。このエステルは次に反応性金属と反応してヒドロフルオロアルケン进行形成する。この方法では、 R_f はパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ-n-プロピル、パーフルオロ-i-プロピル、パーフルオロ-n-ブチルおよびパーフルオロ-i-ブチルからなる群から選択され、XはCl、Br、およびIから選択され、RはH、 CH_3 、 C_2H_5 、n- C_3H_7 、およびi- C_3H_7 からなる群から選択され、特に R_f は CF_3 であり、XはClであり、RはHである。この方法では、カルボン酸無水物は無水酢酸、無水プロピオン酸、酪酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、アジピン酸無水物、およびギ酸無水物からなる群から選択される。反応性金属粉末は上記の通りである。この方法の幾つかの実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、ハロフルオロカーボンと反応性金属およびアルデヒドとの反応からの生成物混合物を中和することなく行うことができる。他の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、先ずヒドロフルオロアルカノール进行単離した後、次にそれをカルボン酸無水物および反応性金属と反応させて行われる。幾つかの実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、エステル进行単離することなく行われる。他の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、エステルが溶媒および金属塩から単離され、次

30

40

50

に反応性金属と反応させられる状態で行われる。

【0045】

幾つかの実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化の生成物は、式シクロ - (- C F (R_f) C H R C F (R_f) C H R -) (式中、R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、R は C H₃、C H₃ C H₂、C H₃ C H₂ C H₂、(C H₃)₂ C H または H である) の置換シクロブタンをさらに含む。特定の一実施形態では、R_f は C F₃ であり、R は H である。

【0046】

一実施形態では、カルボン酸無水物は無水酢酸、無水プロピオン酸、酪酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、アジピン酸無水物、およびギ酸無水物からなる群から選択される。別の実施形態では、カルボン酸無水物は無水酢酸である。一実施形態では、カルボン酸無水物対ヒドロフルオロアルカノールのモル比は約 1 : 1 ~ 約 2 : 1 である。別の実施形態では、カルボン酸無水物対ヒドロフルオロアルカノールのモル比は約 1 . 4 : 1 ~ 約 1 . 8 : 1 である。一実施形態では、反応性金属対ヒドロフルオロアルカノールのモル比は約 1 : 1 である。別の実施形態では、反応性金属対ヒドロフルオロアルカノールのモル比は約 2 : 1 である。さらに別の実施形態では、反応性金属対ヒドロフルオロアルカノールのモル比は約 2 . 5 : 1 である。金属ヒドロフルオロアルコキシドとカルボン酸無水物との反応は、式 R_f C F X C H R O C (= O) R ' (式中、R_f は上記の通りであり、R は上記の通りであり、X は上記の通りであり、R ' は上記のカルボン酸無水物からの残基であり、- C H₃、- C₂ H₅、- C H₂ C H₂ C H₃、C H₂ C H₂ C O₂ H、C H₂ C H₂ C H₂ C O₂ H、C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ C O₂ H、および H からなる群から選択される) のエステルを生成する。一実施形態では、R_f は C F₃ であり、R は H であり、X は C l であり、R ' は C H₃ である。

【0047】

一実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、ハロフルオロカーボンと反応性金属およびアルデヒドとの反応が行われる同じ溶媒である反応溶媒中で行われる。別の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、ハロフルオロカーボンと反応性金属およびアルデヒドとの反応が行われるものとは異なる溶媒である反応溶媒中で行われる。さらに別の実施形態では、還元脱ヒドロキシハロゲン化は、ピリジンまたはアルキル - 置換ピリジンと、ジメチルホルムアミドとの混合物中で行われる。

【0048】

一実施形態では、ヒドロフルオロアルカノールのエステル化の生成物は、式 : R_f C F X C H R O C (= O) R ' (式中、R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、R は C H₃、C H₃ C H₂、C H₃ C H₂ C H₂、(C H₃)₂ C H または H であり、X は C l、B r、および I から選択され、R ' は - C H₃、- C₂ H₅、- C H₂ C H₂ C H₃、C H₂ C H₂ C O₂ H、C H₂ C H₂ C H₂ C O₂ H、C H₂ C H₂ C H₂ C O₂ H および H からなる群から選択される) を有する化合物である。

【0049】

本明細書で用いるところでは、用語「含む (c o m p r i s e s)」、「含む (c o m p r i s i n g)」、「含まれる (i n c l u d e s)」、「をはじめとする (i n c l u d i n g)」、「有する (h a s)」、「有する (h a v i n g)」またはそれらの任意の他の変形は、非排他的な包含をカバーすることを意図される。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、もしくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確にリストされないか、またはかかるプロセス、方法、物品、もしくは装置に固有である他の要素を含んでもよい。さらに、相反する記載がない限り、「または」は、包含的な「または」を意味し、そして排他的な「または」を意味しない。例えば、条件 A または B は、次のいずれか 1 つで満たされる : A は真であり (または存在し) かつ B は偽である (存在しない)、A は偽であり (または存在せず) かつ B は真である (または存在する)、および A および B の両方とも真である (または存在する)。

【0050】

10

20

30

40

50

同様に、単数形（「a」または「an」）の使用は、本明細書に記載される要素および成分を記載するために採用される。これは、便宜上および本発明の範囲の一般的な意味を与えるために行われるにすぎない。この記載は、1つまたは少なくとも1つを包含すると読まれるべきであり、そして単数はまた、それが複数ではないことを意味することが明確でない限り複数を包含する。

【0051】

元素の周期表内の列に相当する族の数は、CRC Handbook of Chemistry and Physics（化学および物理学のCRCハンドブック）、第81版（2000 - 2001年）に見られる「新表記」法を用いる。

【0052】

特に明確にされない限り、本明細書に用いられる全ての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものに類似のまたは等価の方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料は以下に記載される。本明細書に言及される全ての刊行物、特許出願、特許、および他の参考文献は、特に節が言及されない限り、全体が参照により援用される。矛盾が生じた場合には、定義をはじめとして、本明細書が優先される。加えて、材料、方法、および実施例は例示的であるにすぎず、限定的であることを意図されない。

【実施例】

【0053】

本明細書に記載される概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定しない、以下の実施例でさらに記載される。

【0054】

実施例 1

実施例 1 は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2, 2 - ジクロロエタンからの 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパノールの調製を実証する。

【0055】

400 ml の Hastelloy C 振盪機管に、N₂ 下に 32.8 g (0.5 モル) の活性化亜鉛粉末、12 g (0.5 モル) のパラホルムアルデヒドおよび 180 ml の無水 DMF を装入した。管を -15 に冷却し、64.4 g (0.2 モル) の 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 50 で 6 時間撹拌した。反応物のガスクロマトグラフィー分析の結果を表 1 にまとめる。反応混合物が室温に冷えた後、それを、撹拌しながら氷、10% の水性 HCl の 200 ml 混合物と 200 ml のジエチルエーテルとに注ぎ込んだ。もう 30 分の撹拌後に、有機層を分離し、100 ml の 2% 水性 HCl、次に 100 ml の塩水で洗浄した。それを MgSO₄ で乾燥させた後、ジエチルエーテルを減圧で除去して 13.36 g の生成物（収率 8%）を得た。

【0056】

【表 1】

表1

成分	GC面積パーセント(%)
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロパノール	7.076
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	8.18
メタノール	0
DMF	83.9

【0057】

実施例 2

実施例 2 は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンへの 2 - クロロ - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパノールの転化を実証する。

【 0 0 5 8 】

400 ml の H a s t e l l o y C 振盪機管に、N₂ 下に 26 g (0 . 4 モル) の活性化亜鉛粉末、33.3 g (0 . 2 モル) の 2 - クロロ - 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール、30.6 g (0 . 3 モル) の無水酢酸および 180 ml の無水 DMF を装入した。次に反応混合物を 50 で 6 時間攪拌した。反応混合物が室温に冷えた後、生成物をドライアイスによって冷やされた冷トラップに集めて 18.1 g の 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン を生成した。

【 0 0 5 9 】

実施例 3

実施例 3 は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 , 2 - ジクロロエタンからの 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンの合成を実証する。

10

【 0 0 6 0 】

400 ml の H a s t e l l o y C 振盪機管に、N₂ 下に 20 g (0 . 315 モル) の活性化亜鉛粉末、7.5 g (0 . 25 モル) のパラホルムアルデヒドおよび 130 ml の無水 DMF を装入した。管を - 15 に冷却し、43 g (0 . 25 モル) の 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 60 で 6 時間攪拌した。反応混合物が室温に冷えた後、30 g (0 . 46 モル) の活性化亜鉛粉末および 50 g (0 . 5 モル) の無水酢酸を反応器へ加えた。反応混合物を 50 で 6 時間攪拌し、次に室温に冷却した。気相および液相を GC - MS によって分析した。結果を表 2 にまとめる。

20

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表2

成分(液相)	GC面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	5.50
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	16.93
3,4,4,4-テトラフルオロ-2-ブタノン	3.7
フッ化アセチル	4.57
酢酸メチル	4
酢酸	52.7
無水酢酸	4.88

30

【 0 0 6 2 】

【表 3】

成分(気相)	GC面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	83.42
テトラフルオロエチレン	0.75
1,1-ジフルオロエチレン	0.28
トリフルオロエチレン	1.69
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	11.62

40

【 0 0 6 3 】

実施例 4

実施例 4 は、ピリジン中での 2 - クロロ - 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール (C F₃ C C l F C H₂ O H) の合成を実証する。

【 0 0 6 4 】

80 ml の F i s h e r P o r t e r 管に、N₂ 下に 2.24 g (0 . 034 モル) の活性化亜鉛粉末、1.24 g (0 . 041 モル) のパラホルムアルデヒドおよび 30 ml の無水ピリジンを装入した。管を - 15 に冷却し、5 g (0 . 029 モル) の 1, 1

50

- ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 50 で 8 時間撹拌した。反応器の圧力は 25 p s i g から反応の終わりに 8 p s i g に低下した。反応混合物を室温に冷却した後、それを G C - M S によって分析した。G C - M S 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の H C l の 10 % 溶液で酸性化した。データを表 3 に G C - M S の面積パーセントによって報告する。

【 0 0 6 5 】

【表 4】

表3

成分	GC-MS面積パーセント(%)
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロパノール	8.586
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	2.887
ギ酸メチル	0.420
クロロトリフルオロエチレン	0.637
トリフルオロエチレン	0
メタノール	0.135
ピリジン	87.194

10

【 0 0 6 6 】

実施例 5

20

実施例 5 は、ジメチルアセトアミド中での 2 - クロロ - 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ の合成を実証する。

【 0 0 6 7 】

80 m l の F i s h e r P o r t e r 管に、 N_2 下に 2 . 2 3 g (0 . 0 3 4 モル) の活性化亜鉛粉末、1 . 2 1 g (0 . 0 4 0 モル) のパラホルムアルデヒドおよび 30 m l の無水ジメチルアセトアミドを装入した。管を - 15 に冷却し、5 . 2 g (0 . 0 3 0 モル) の 1 , 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 60 で 4 . 5 時間撹拌した。反応器の圧力は 30 p s i g から反応の終わりに 9 p s i g に低下した。反応混合物を室温に冷却した後、それを G C - M S によって分析した。G C - M S 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の H C l の 10 % 溶液で酸性化した。データを表 4 に G C - M S の面積パーセントによって報告する。

30

【 0 0 6 8 】

【表 5】

成分	GC-MS面積パーセント(%)
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロパノール	5.750
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	2.181
ギ酸メチル	0.181
クロロトリフルオロエチレン	2.634
トリフルオロエチレン	0.029
ジメチルアセトアミド	88.463

40

【 0 0 6 9 】

実施例 6

実施例 6 は、ホルムアルデヒドの前処理ありで、ピリジン中での 2 - クロロ - 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ の合成を実証する。

【 0 0 7 0 】

80 m l の F i s h e r P o r t e r 管に、 N_2 下に 1 . 8 2 g (0 . 0 6 モル) のパラホルムアルデヒドおよび 30 m l の無水ピリジンを装入した。管を 60 まで加熱し、60 で 4 時間撹拌した。次にそれを室温に冷却し、2 . 2 4 g (0 . 0 3 4 モル) の

50

活性化亜鉛粉末を加えた。 N_2 で15分間パージした後、管を $-15^\circ C$ に冷却し、5g(0.029モル)の1,1-ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を50で8時間撹拌した。反応器の圧力は25psigから反応の終わりに9psigに低下した。反応混合物を室温に冷却した後、それをGC-MSによって分析した。GC-MS分析のために、反応混合物の一部をアセトン中のHClの10%溶液で酸性化した。データを表5にGC-MSの面積パーセントによって報告する。 $CF_3CClFCH_2OZnCl$ ($CF_3CClFCH_2OH$ として分析される)への114aの選択率は78.7%に増加した。

【0071】

【表6】

10

表5(液相)

成分	GC-MS面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	12.06
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	3.07
ギ酸メチル	1.02
メタノール	0.102
トリフルオロエチレン	0.18
ピリジン	83.55

20

【0072】

実施例7

実施例7は、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテートを生成するための無水酢酸での2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノールのエステル化を例示する。

【0073】

80mlのFisher Porter管に、2g(0.012モル)の $CF_3CClFCH_2OH$ (それは約15%のジエチルエーテルを含有する)、1.35g(0.0132モル)の無水酢酸および0.25gの濃硫酸を装入した。混合物を60で6時間撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、それをGC-MSによって分析した。データを表6にGC-MSの面積パーセントによって報告する。この結果は、 $CF_3CClFCH_2OH$ の99%超が $CF_3CClFCH_2OAc$ に転化したことを示す。

30

【0074】

【表7】

表6

成分	GC-MS面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	72.55
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	0.198
酢酸エチル	3.12
酢酸	17.24
ジエチルエーテル	6.19

40

【0075】

実施例8

実施例8は、 $CF_3CClFCH_2OAc$ への $CF_3CClFCH_2OZnCl$ の直接エステル化を例示する。

【0076】

約14%の $CF_3CClFCH_2OZnCl$ を含有する10mlのピリジン溶液を、室

50

温で真空蒸発させて大部分のピリジンを除去した。次に 2.0 g の無水酢酸および 1 ml の DMF を得られた固体へ加えた。混合物を 60 で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却した後、それを GC - MS によって分析した。データを表 7 に GC - MS の面積パーセントによって報告する。

【 0 0 7 7 】

【 表 8 】

表7

成分	GC-MS面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピル アセテート	71.8
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピル ホルメート	2.01
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	0.115
無水酢酸	2.61
酢酸	2.58
DMF/ピリジン(溶媒)	13.22

10

【 0 0 7 8 】

実施例 9

実施例 9 は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンへの $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ の転化を例示する。

【 0 0 7 9 】

上記の、実施例 8 からの反応混合物を、エステル化工程で生成した酸を除去するために 1 g の Na_2CO_3 と攪拌した。次に 3 モルの DMF および 1.3 g の Zn を加えた。反応を、80 ml の Fisher Porter 管中で攪拌しながら 50 で 2 時間、60

でもう 2 時間行った。反応器の圧力は 0 psig から 13 psig に上昇した。反応混合物を室温に冷却した後、それを GC - MS によって分析した。データを表 8 に GC - MS の面積パーセントによって報告する。 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ は、反応器の液相中に検出できなくなった。この結果は、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ が上記の条件下に 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンに定量的に転化したことを示す。

30

【 0 0 8 0 】

【 表 9 】

表8

成分(気相)	GC-MS面積パーセント(%)
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	94.48
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	0.115
無水酢酸	1.62
酢酸メチル	0.815
DMF	1.05
ピリジン	2.05
(液相)	
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	1.61
無水酢酸	1.45
酢酸メチル	0.61
DMF	86.24
ピリジン	9.98

40

50

【 0 0 8 1 】

実施例 1 0

実施例 1 0 は、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ を生成するためのジメチルホルムアミドとピリジンとの混合溶媒中での 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンとパラホルムアルデヒドとの反応を実証する。

【 0 0 8 2 】

80 ml の Fisher Porter 管に、 N_2 下に 2.2 g の Zn (0.037 モル)、0.3 g の酢酸亜鉛 (0.0016 モル)、2 g (0.067 モル) のパラホルムアルデヒド、15 g の無水ピリジンおよび 15 g のジメチルホルムアミドを装入した。15 分間の N_2 パージ後に、管を -15 に冷却し、5 g (0.029 モル) の 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 50 で 2 時間攪拌した。反応器の圧力は 25 psig から反応の終わりに 5 psig に低下した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。GC - MS 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の HCl の 10 % 溶液で酸性化した。溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外する。データを GC - MS の面積パーセントによって報告する。 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ として分析される) への 114 a の選択率は、GC - MS 分析に基づいて 83 % である。

10

【 0 0 8 3 】

【表 1 0】

表9(液相)

20

トリフルオロ エチレン	酢酸	ギ酸 メチル	酢酸 メチル	2-クロロ-1,1,1,2- テトラフルオロ エタン	2,3,3,3- テトラフルオロ- プロペン	2,3,3,3-テトラフルオロ- 2-クロロプロパノール	2,3,3,3-テトラフルオロ- 2-クロロプロピル アセテート
0.18%	3.1%	0.24%	0.68%	5.18%	4.61%	80.1%	3.744%

【 0 0 8 4 】

実施例 1 1

実施例 1 1 は、溶媒混合物中で無水酢酸での $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ への $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ の直接エステル化を例示する。

30

【 0 0 8 5 】

過剰の Zn を実施例 1 0 からの反応混合物から濾去し、次に 80 ml の Fisher Porter 管へ装入した。4.4 g の無水酢酸 (0.043 モル) をまた反応器へ加えた。混合物を 60 で 6 時間攪拌した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。データを表 1 0 に GC - MS の面積パーセントによって報告する。溶媒 DMF、ピリジンおよび無水酢酸は積分から除外する。この結果は、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ の 94 % 超が上記の条件で $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ に転化したことを示す。

【 0 0 8 6 】

【表 1 1】

40

表10(液相)

トリフルオロ エチレン	2-クロロ-1,1,1,2- テトラフルオロ エタン	3-クロロ-3,4,4,4- トリフルオロ-2- ブタン	エチルメチル エーテル	酢酸メチル	2-クロロ-2,3,3,3- テトラフルオロプロピル アセテート	未知物質
0.477%	5.97%	2.57%	0.83%	0.92%	85.3%	2.46%

【 0 0 8 7 】

実施例 1 2

実施例 1 2 は、3 : 1 ピリジン : DMF 溶媒中での 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ -

50

2, 2 - ジクロロエタンからの 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンの合成を例示する。

【0088】

80 ml の Fisher Porter 管に、 N_2 下に 2.1 g の Zn (0.032 モル)、0.3 g の酢酸亜鉛 (0.0016 モル)、2 g (0.067 モル) のパラホルムアルデヒド、30 g の無水ピリジンを装入した。 N_2 で 15 分間バージした後、管を -15 に冷却し、5 g (0.029 モル) の 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 50 で 3 時間撹拌した。反応器の圧力は 25 psig から反応の終わりに 5.5 psig に低下した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。GC - MS 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の HCl の 10 % 溶液で酸性化した。溶媒ピリジンは積分から除外した。データを GC - MS の面積パーセントによって表 11 に報告する。 $CF_3CClFCH_2OZnCl$ ($CF_3CClFCH_2OH$ として分析される) への 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンの選択率は、GC - MS 分析に基づいて 81 % である。

10

【0089】

次に過剰の Zn を反応混合物から濾去し、それを 80 ml の Fisher Porter 管へ装入した。10 ml の無水 DMF および 3.5 g の無水酢酸 (0.034 モル) をまた反応器へ加えた。混合物を 60 で 4 時間撹拌した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。データを GC - MS の面積パーセントによって表 12 に報告する。溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外する。この結果は、 $CF_3CClFCH_2OZnCl$ の 98 % 超が転化し、 $CF_3CClFCH_2OAc$ および $CF_3CFClCH_2OCH_2OAc$ への選択率が 89 % であることを示す。

20

【0090】

上の反応混合物の 10 ml を 80 ml の Fisher Porter 管に残し、活性化亜鉛粉末 (1 g、0.015 モル) をまた加えた。反応を 80 ml の Fisher Porter 管中で撹拌しながら 60 で 4 時間行った。反応器の圧力は 6 psig から 15.5 psig に上昇した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。データを GC - MS の面積パーセントによって報告する。気相の結果を表 13 にリストし、液相の結果を表 14 に報告した (溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外した)。 $CF_3CClFCH_2OAc$ は、反応器の液相中に検出できなくなった。分析は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンへの選択率が約 94 % であり、1, 3 - ビス - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジフルオロシクロブタン ($C_6H_4F_8$) への選択率が約 5 % であることを示す。

30

【0091】

【表 12】

表11

化合物	GC-MS面積%
トリフルオロエチレン	1.93
トリフルオロアセトアルデヒド	1.05
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	12.77
1,1-ジクロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン	0.378
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	74.68
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	1.648
未知物質	6.39

40

【0092】

【表 1 3】

表12

化合物	GC-MS面積%
トリフルオロエチレン	0.68
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	0.04
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	8.74
1,1-ジクロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン	1.03
3-クロロ-3,4,4,4-テトラフルオロ-2-ブタノン	1.445
2,3,3,3-テトラフルオロプロピルアセテート	0.31
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	1.67
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	65.39
無水酢酸	3.33
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロポキシメチルアセテート	6.47
未知物質	7.42

10

【 0 0 9 3 】

【表 1 4】

表13

化合物	GC-MS面積%
テトラフルオロエチレン	0.08
トリフルオロエチレン	5.84
1,1,1-トリフルオロエタン	0.02
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	79.93
クロロトリフルオロエチレン	0.06
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	9.10
C ₆ H ₄ F ₈	4.00
2,3,3,3-テトラフルオロプロピルアセテート	0.1
未知物質	0.85

20

30

【 0 0 9 4 】

実施例 1 3

実施例 1 3 は、1 : 1 のピリジン : DMF 溶媒中での 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2, 2 - ジクロロエタンからの 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンの合成を例示する。

【 0 0 9 5 】

80 ml の Fisher Porter 管に、N₂ 下に 2.1 g の Zn (0.032 モル)、0.3 g の酢酸亜鉛 (0.0016 モル)、2 g (0.067 モル) のパラホルムアルデヒド、0.2 g のビス (水素化アルキル) ジメチルアンモニウムアセテートおよび 30 g の無水ピリジンを装入した。N₂ で 15 分間パージした後、管を -15 に冷却し、5 g (0.029 モル) の 1, 1 - ジクロロテトラフルオロエタンを加えた。次に反応混合物を 50 で 3 時間攪拌した。反応器の圧力は 23 psig から反応の終わりに 5.5 psig に低下した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析した。GC - MS 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の HCl の 10 % 溶液で酸性化した。溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外する。データを GC - MS の面積パーセントによって表 1 5 に報告する。CF₃CClFCH₂OZnCl (CF₃CClFCH₂OH として分析される) への 1 1 4 a の選択率は、GC - MS 分析に基づいて約 85 % である。

40

50

【 0 0 9 6 】

次に 10 ml の反応混合物を濾過し、80 ml の Fisher Porter 管へ装入した。10 ml の無水 DMF および 3.5 g の無水酢酸 (0.034 モル) をまた反応器へ加えた。混合物を 60 で 4 時間撹拌した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC-MS によって分析した。データを GC-MS の面積パーセントによって表 16 に報告する。溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外する。この結果は、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ の 98 % 超が転化し、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ および $\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ への選択率が約 95 % であることを示す。

【 0 0 9 7 】

上の反応混合物を 80 ml の Fisher Porter 管中で、2 g の Na_2CO_3 で処理した。 Na_2CO_3 を濾去した後、活性化亜鉛粉末 (1 g、0.015 モル) を加えた。反応を 80 ml の Fisher Porter 管中で撹拌しながら 60 で 4 時間行った。反応器の圧力は 5 psig から 18 psig に上昇した。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC-MS によって分析した。データを GC-MS の面積パーセントによって報告する。気相の結果を表 17 にリストし、液相の結果を表 18 に報告した (溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外した)。99 % 超の $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ および 95 % 超の $\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ が転化した。分析は、1234yf への選択率が約 98 % であり、1,3-ビス-トリフルオロメチル-1,3-ジフルオロシクロブタン ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$) への選択率が約 0.1 % であることを示す。

10

【 0 0 9 8 】

20

【 表 1 5 】

表14

化合物	GC-MS面積%
トリフルオロエチレン	1.06
トリフルオロアセトアルデヒド	0.09
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	0.03
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	8.33
1,1-ジクロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン	1.55
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	85.70
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	0.285
未知物質	0.656

30

【 0 0 9 9 】

【 表 1 6 】

表15

化合物	GC-MS面積%
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	3.17
1,1-ジクロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン	0.62
3-クロロ-3,4,4,4-テトラフルオロ-2-ブタノン	0.32
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	1.74
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	68.00
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロポキシメチルアセテート	7.63
未知物質	1.32

40

【 0 1 0 0 】

【表 17】

表16

化合物	GC-MS面積%
トリフルオロエチレン	0.72
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	97.46
クロロトリフルオロエチレン	0.06
C ₆ H ₄ F ₈	0.1
未知物質	0.1

10

【0101】

【表 18】

表17

化合物	GC-MS面積%
トリフルオロエタン	0.03
2,3,3,3-テトラフルオロプロペン	35.26
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	5.89
C ₆ H ₄ F ₈	0.25
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパノール	0.22
2,3,3-トリフルオロ-2-プロペン-1-オールアセテート	1.04
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-クロロプロピルアセテート	0.7
2,3,3,3-テトラフルオロプロピルアセテート	0.42
2-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロポキシメチルアセテート	2.27
未知物質	7.49

20

【0102】

実施例 14

実施例 14 は、1 : 1 のピリジン : DMF 溶媒中での 1, 1, 1, 2, 2, 3 - ヘキサフルオロ - 3, 3 - ジクロロプロパンからの 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1 - ブテンの合成を例示する。

30

【0103】

80 ml の Fisher Porter 管に、N₂ 下に 2.1 g の Zn (0.032 モル)、0.3 g の酢酸亜鉛 (0.0016 モル)、2 g (0.067 モル) のパラホルムアルデヒド、0.2 g のビス (水素化アルキル) ジメチルアンモニウムアセテートおよび 30 g の無水ピリジンを装入する。N₂ で 15 分間バージした後、管を -15 に冷却し、6.4 g (0.029 モル) の 1, 1, 1, 2, 2, 3 - ヘキサフルオロ - 3, 3 - ジクロロプロパンを加えた。次に反応混合物を 50 で 3 時間攪拌する。反応器の圧力は 23 psig から反応の終わりに 5.5 psig に低下する。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析する。GC - MS 分析のために、反応混合物の一部をアセトン中の HCl の 10 % 溶液で酸性化する。溶媒 DMF およびピリジンは積分から除外する。データを GC - MS の面積パーセントによって表 18 に報告する。CF₃CF₂CClFCH₂OZnCl (CF₃CF₂CClFCH₂OH として分析される) への 216 cb の選択率は、GC - MS 分析に基づいて約 85 % である。

40

【0104】

次に 10 ml の反応混合物を濾過し、80 ml の Fisher Porter 管へ装入する。10 ml の無水 DMF および 3.5 g の無水酢酸 (0.034 モル) をまた反応器へ加える。混合物を 60 で 4 時間攪拌する。反応混合物が室温に冷えた後、それを GC - MS によって分析する。データを GC - MS の面積パーセントによって表 19 に報告す

50

る。溶媒DMFおよびピリジンは積分から除外する。この結果は、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ の98%超が転化し、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ への選択率が約95%であることを示す。

【0105】

上記の反応混合物を次に、80mlのFisher Porter管中で2gの Na_2CO_3 で処理する。 Na_2CO_3 を濾去した後、活性化亜鉛粉末(1g、0.015モル)を加える。反応を80mlのFisher Porter管中で攪拌しながら60℃で4時間行う。反応器の圧力は5psigから18psigに上昇する。反応混合物を室温に冷却した後、それをGC-MSによって分析する。データをGC-MSの面積パーセントによって報告する。気相の結果を表20にリストし、液相の結果を表21に報告する(溶媒DMFおよびピリジンは積分から除外した)。99%超の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClFCH}_2\text{OAc}$ および95%超の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$ が転化する。分析は、2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブテンへの選択率が約98%であり、1,3-ビス-ペンタフルオロエチル-1,3-ジフルオロシクロブタン($\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{12}$)への選択率が約0.1%であることを示す。

10

【0106】

【表19】

表18

化合物	GC-MS面積%
1,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロペン	0.9
1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロ-3-クロロプロパン	7.1
1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロ-3,3-ジクロロプロパン	1.5
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OH}$	84
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OAc}$	0.3
未知物質	0.9

20

【0107】

【表20】

表19

化合物	GC-MS面積%
1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロ-3-クロロプロパン	2.5
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OH}$	1.2
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{OAc}$	73
2-クロロ-2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロブトキシメチルアセテート	5.2
未知物質	17

30

【0108】

【表21】

表20

化合物	GC-MS面積%
1,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロペン	0.5
2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	96.5
$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{12}$	0.1
未知物質	0.1

40

【0109】

【表 2 2】

表21

化合物	GC-MS面積%
2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	35.26
3-クロロ-1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロプロパン	6.3
C ₈ H ₄ F ₁₂	0.6
2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-クロロプロパノール	0.8
2,3,4,4,4-ペンタフルオロ-2-プロペン-1-オールアセテート	1.4
CF ₃ CF ₂ CFCICH ₂ OAc	0.6
2-クロロ-2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロプロポキシメチルアセテート	1.8
未知物質	7.8

10

【0 1 1 0】

概要または実施例で上に記載された作業の全てが必要とされるわけではないこと、具体的な作業の一部は必要とされないかもしれないこと、ならびに1つ以上のさらなる作業が記載されたものに加えて行われてもよいことに留意されたい。その上さらに、作業が言及される順番は必ずしもそれらが行われる順番ではない。

【0 1 1 1】

前述の明細書で、概念は具体的な実施形態に関して記載されてきた。しかしながら、当業者は、様々な修正および変更が下の特許請求の範囲に記載されるような本発明の範囲から逸脱することなく行われ得ることを理解する。従って、本明細書および数字は限定的な意味ではなく例示的な意味で考慮されるべきであり、全てのかかる修正は、本発明の範囲内に包含されることが意図される。

20

【0 1 1 2】

利益、他の利点、および問題の解決策は、具体的な実施形態に関して上に記載されてきた。しかしながら、利益、利点、問題の解決策、および任意の利益、利点、または想到されるかもしくはより顕著になるための解決策をもたらすかもしれないいかなる特徴も、特許請求の範囲のいずれかまたは全ての決定的に重要な、必要な、または本質的な特徴と解釈されるべきではない。

30

【0 1 1 3】

ある種の特徴は、明確にするために、別個の実施形態との関連で本明細書に記載されており、単一実施形態で組み合わせて提供されてもよいことが理解されるべきである。逆に、簡潔にするために、単一実施形態との関連で記載される様々な特徴はまた、別々にまたは任意の副次的組み合わせで提供されてもよい。さらに、範囲で記載される値の言及には、当該範囲内のそれぞれのおよびあらゆる値が含まれる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/084107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F3/00 C07C17/363 C07C23/06 C07C29/40 C07C31/28
C07C67/08 C07C69/63

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)
C07C

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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PALETA, OLDRICH ET AL: "Synthesis of perfluoroalkyl chloride and some chlorofluoropropenes" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE , (6), 920-4 CODEN: BSCFAS; ISSN: 0037-8968, 1986, XP002508654 * Schemes 1, 2 * compounds 4A, 5A, 6A	1-14, 37-39, 51, 52
A	KITAZUME ET AL: "A remarkably simple perfluoroalkylation in the presence of an electron mediator." J. ORG. CHEM., vol. 53, 1988, pages 2350-2352, XP002508766 table I * Scheme I *	1-14, 46-48

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

T 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 January 2009

Date of mailing of the international search report

26/01/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/084107

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DOLBIER, WILLIAM R., JR. ET AL: "Hydrogen fluoride-tetrahydrofuran as a fluorinating medium. A general synthesis of 1,1,1,2-tetrafluoro-2-alkenes" SYNTHESIS, (10), 956-8 CODEN: SYNTBF; ISSN: 0039-7881, 1987, XP002508655 page 956, column 2 compounds 1,2,2A,2B	15-36, 40-45
A	US 2007/112227 A1 (MUKHOPADHYAY, SUDIP ET AL) 17 May 2007 (2007-05-17) example B tables B1,B2	15-36, 40-45
A	US 7 026 520 B1 (MUKHOPADHYAY SUDIP [US] ET AL) 11 April 2006 (2006-04-11) abstract	15-36, 40-45
A	FR 1 496 633 A (ICI LTD) 29 September 1967 (1967-09-29) examples 3,6	37-39, 51,52
A	H. C. BROWN: "Thermal Reactions of Perfluorobutyne-2 and Perfluoropropene" J. ORG. CHEM., vol. 22, 1957, pages 1256-1257, XP002508767 compound IV	49,50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/084107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007112227	A1	17-05-2007	NONE
US 7026520	B1	11-04-2006	CN 101115703 A 30-01-2008 EP 1828083 A2 05-09-2007 WO 2006063069 A2 15-06-2006
FR 1496633	A	29-09-1967	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 F 3/06 (2006.01) C 0 7 F 3/06

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シューフウェイ・サン
 アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 0 8 5 . スウィードズバラ . フレドリックブールヴァード
 4 4

(72)発明者 レフ・モイセーヴィッチ・ヤグポルスキー
 ウクライナ国 0 1 0 4 2 . キエフ . アパートメント 4 8 . イヴァナクドリストリート 4 1

(72)発明者 アンドレイ・アナトリエヴィッチ・フィラトフ
 ウクライナ国 0 3 1 1 5 . キエフ . アパートメント 2 5 . スピャトシンスカヤストリート 4

(72)発明者 ウラジミール・ニコラエヴィッチ・ボイコ
 ウクライナ国 0 3 1 8 7 . キエフ . アパートメント 9 8 . アカデミカグルシュコヴァストリート 3
 0

(72)発明者 ユーリー・ルヴォヴィッチ・ヤグポルスキー
 ウクライナ国 0 2 0 6 8 . キエフ . アパートメント 1 6 3 . グリゴレンコプリフェクチャー 1

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC41 AC48 BD31 BD70 BN10 FE11 FE71 FE74
 KA06
 4H048 AA01 AB84 VA11 VA12 VA20 VA66 VB10