

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4828701号
(P4828701)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 51/377 (2006.01) C O 7 C 51/377
C O 7 C 53/18 (2006.01) C O 7 C 53/18

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-588098 (P2000-588098)	(73) 特許権者	390023135
(86) (22) 出願日	平成11年12月7日 (1999.12.7)		ロディア・シミ
(65) 公表番号	特表2002-532442 (P2002-532442A)		フランス国 9 2 4 0 8 クールブボワ、ケ・
(43) 公表日	平成14年10月2日 (2002.10.2)		ポール・ドゥーメ、2 5
(86) 国際出願番号	PCT/FR1999/003031	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開番号	W02000/035834		弁理士 石田 敬
(87) 国際公開日	平成12年6月22日 (2000.6.22)	(74) 代理人	100092624
審査請求日	平成18年12月7日 (2006.12.7)		弁理士 鶴田 準一
(31) 優先権主張番号	98/15684	(74) 代理人	100087871
(32) 優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)		弁理士 福本 積
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的水素化脱ハロゲン化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロロジフルオロ酢酸からなる基質を、

- 水性相、
- 塩基、
- 周期律表の第 V I I I 族に属しかつ周期律表の第 4 周期又は第 6 周期に属する金属、及び、
- 水素分圧が少なくとも 5 0 k P a である気相と平衡した濃度で前記水性相に溶解している水素、

を含む反応体と接触させる工程を含み、

該塩基はアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、酸化物及び塩基性塩並びにそれらの混合物から選られ、そして該工程は周囲温度から 1 5 0 の温度、および少なくとも 4 の p H で行なわれることを特徴とする、選択的水素化脱ハロゲン化方法。

【請求項 2】

前記の水素分圧が、5 0 k P a ~ 2 × 1 0 ⁷ P a であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

第 V I I I 族の前記金属はニッケル及びコバルトから選ばれることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

第ⅤⅠⅠⅠ族の前記金属はニッケル及びコバルトから選ばれ、ラネーの形態であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

第ⅤⅠⅠⅠ族の前記金属はラネーニッケルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記工程が、pH（標準状態で測定して）を、少なくとも 7 の値に維持して行なわれることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記工程が、pH（標準状態で測定して）を、少なくとも 10 の値に維持して行なわれることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

導入される前記塩基の量は、少なくとも、前記酸の中和及び前記選択的水素化脱ハロゲン化により発生するハロゲン化水素酸の中和に必要な量であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記工程は 30 ~ 100 の温度で行なわれることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記水性相は前記基質を溶解させるのを援助するための第三の溶剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記溶剤は、水とどの割合でも混和性であるが、水より極性が低い溶剤から選ばれることを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記溶剤は、エーテル、アルコール及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明の主題は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する炭素が有する重質ハロゲンの水素化分解である。

【0002】

より詳細には、本発明の主題は、 sp^3 混成の炭素であってそれ自体が電子吸引性基を有する炭素においてフッ素原子及び水素原子を有する化合物の製造方法である。本発明はより詳細には液相法に関する。

【0003】

脂肪族種のフッ素化誘導体、すなわち、フッ素原子が少なくとも部分的に sp^3 炭素により保有されているフッ素化誘導体は、一般に、フッ素と別のハロゲン原子との交換によって得られる。この交換は、一般に、フッ化水素酸、又は、フッ化水素酸の塩を用いることにより行なわれる。

【0004】

しかしながら、遭遇する問題の 1 つは、フッ素と、それより大きい原子番号のハロゲンとの間の交換を行なうことは、水素原子を有する炭素原子が交換しようとしているハロゲンを有する場合には、しばしば困難であることである。

【0005】

このことは、水素及び少なくとも 1 個のフッ素の両方を有する脂肪族化合物を得ることが非常に困難である理由である。提供されるルートは 1 つは脱ハロゲン化水素（すなわち、ハロゲン化水素酸の分子を除去してエチレン系化合物を提供し、その後、このエチレン系化合物を水素化すること）である。このルートは、除去しようとしているハロゲン及び水

10

20

30

40

50

素の除去を行なうために、 - 位に水素があることが必須であるから、全ての化合物で可能であるわけではない。

【 0 0 0 6 】

特定のモノ水素化ペルフルオロ化合物 (R f - H) を対応するヨウ化物 (R f - I) から合成することが特許 G B 1 3 6 4 4 9 5 において提供されているが、このヨウ素化誘導体の使用は非常に高価であり、そしてこの文献に開示された圧力条件は反応速度論的に非常に過酷であり、反応速度はあまり高くないようである。

【 0 0 0 7 】

欧州特許出願 E P 0 7 2 6 2 4 4 は、塩素及びフッ素に加えて電子吸引性基を有しない非常に特異なシクロプロパン酸構造 (酸官能基は明らかに電子吸引性基であるが、フッ素及びハロゲンに有する炭素原子に直接的に結合したものではない) の還元を開示している。

【 0 0 0 8 】

気相法も提供されているが (特に、 E P 0 6 5 7 4 1 3 A) 、気相に関連する欠点に加えて、高い転化率と同時に高い選択率を得ることが困難なようである。

【 0 0 0 9 】

このことは、本発明の目的の 1 つが、水素による重質ハロゲンの置換を可能にする液相法であって、この置換が水素により置換しようとしているハロゲンを有する炭素と同一の炭素がフッ素を有している場合に行なわれる液相法を提供することである理由である。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の目的は、フッ素について選択的である上記のタイプの方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の目的は、脱離させようとしているハロゲンに対して に水素を示さない化合物で良好な結果を得ることができる上記のタイプの方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的はヨウ化物の使用の必要なしに、フッ素について選択的である上記のタイプの方法を提供することである。

【 0 0 1 3 】

これらの目的及び以下に明らかになる他の目的は、選択的な水素化脱ハロゲン化法 (すなわち、水素により分子を処理することによりその分子からハロゲンを除去し、一方でハロゲン化水素酸を提供し、そして他方で水素によりハロゲンを置換することにより出発分子が変性された分子を提供することからなる操作) により達成され、この方法は、

- 少なくとも 1 個の電子吸引性基 (E W G) (すなわち、正のハメット定数 ρ 又は σ を有する基)

- 少なくとも 1 個のフッ素原子、及び、

- フッ素より重質の少なくとも 1 個のハロゲン原子、

を有する sp^3 混成の炭素原子を示す基質を、

- 水性相、

- 塩基、

- 水素化触媒として、周期律表の第 V I I I 族に属しかつ第 4 周期又は第 6 周期に属する金属、及び、

- 水素分圧が少なくとも 5 0 k P a であり、有利には 5 0 k P a ~ 2×10^7 P a である

気相と平衡した濃度で水性相に溶解している水素、

を含む反応体と接触させる工程を含む。

【 0 0 1 4 】

もちろん、水性相は液相である。

【 0 0 1 5 】

本発明は、 sp^3 混成の前記原子が 2 個のフッ素原子を有する場合をより特にターゲットにしている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

好ましい電子吸引性官能基は、一方で、場合により置換されていてよいアリールであり、そして他方で、ハメット定数 ρ が少なくとも 0.1 であるものであり、そして、また、 ρ の誘導成分である ρ_i が少なくとも 0.1 であることも好ましく、有利には少なくとも 0.2 であり、好ましくは少なくとも 0.3 である（例えば、March, "Advanced Organic Chemistry" 3rd edition, John Wiley and Son, p242 ~ 250 及び特に表4及び5を参照されたい）

【 0 0 1 7 】

1つの電子吸引性基（もしくは官能基）しか存在せず、かつ、1つのフッ素原子しか存在しない場合には、以下の条件のうちの1つ又は両方を満たすことが望ましい。

10

- 電子吸引性基は 0.15 以上であり、有利には少なくとも 2 であり、好ましくは 3 以上である ρ_i を示すか、又は、

- 置換されなければならないハロゲン結合（二重、三重もしくは芳香族結合で、カルボニル及びニトリル結合を含む）のアリール位にあり、結合が電子吸引性基に属することができる。

【 0 0 1 8 】

電子吸引性基（EWG）としては、

- 置換されたカルコゲン原子、
- アリール基、
- 分子の残部に連結させる結合を有する原子として、少なくとも2個のフッ素原子に結合した炭素原子を示す基、
- ペルフルオロ化された硫黄（例えば、 SF_5 ）と少なくとも等しい原子番号を有するカルコゲン、
- カルボキシル、スルホン及びスルフィン官能基、すなわち、カルボン酸、スルホン酸及びスルフィン酸から誘導される官能基[これらの官能基は適切な酸官能基（酸形態又は有利には塩形成された形態）であってもよいが、アミド、イミド及びエステルであってもよい]

20

を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

一般に、方法は、電子吸引性基（EWG）が塩形成された酸の官能基である場合に、特に良好に進行する。

30

【 0 0 2 0 】

別の言い方をすれば、電子吸引性基（EWG）は、負に帯電した基から選ばれる。

【 0 0 2 1 】

第VIII族の金属としては、第4周期の金属、特にニッケル及びコバルト、より特定のにはニッケルが好ましい。本明細書において、Bulletin de la Societe chimique de France, 1966年、1月の付属において刊行されている元素の周期律表が参照される。

【 0 0 2 2 】

これは、白金族の金属がでフッ素を除去することに対して比較的に低めの選択率を示すからである。しかしながら、白金周期はパラジウム周期よりも好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

本方法において最も容易に使用される形態は固体の触媒形態であり、そしてより特定のには、ニッケル及びコバルトのものであり、「ラネー」形態である。

【 0 0 2 4 】

好ましい触媒はラネーニッケルをベースとする触媒であり、すなわち、主な活性要素、好ましくは唯一の活性要素がラネーニッケルである。

【 0 0 2 5 】

基質は、一般に、50を超える数の炭素原子を示さず、さらには、25を超える数の炭素原子を示さない。しかしながら、本方法は気相ルートと同じ制約を示さず、このため、分子量は重要な性質ではない。

50

【 0 0 2 6 】

良好な収率及び良好な選択率を得るために、可能な酸官能基をイオン化するために十分な値の pH、より一般的には少なくとも 4 であり、有利には少なくとも 7 であり、好ましくは少なくとも 10 の pH を維持しながら反応を行うことが非常に望ましい。

【 0 0 2 7 】

反応媒体中に導入される塩基の量は、選択的水素化脱ハロゲン化の間に発生されるハロゲン化水素酸の中和に必要な量、及び、適切ならば、基質が酸官能基を示す場合には、基質のこのような酸官能基の中和に必要な量と少なくとも等しい。塩基の量が発生されるハロゲン化水素酸の中和及び基質の酸官能基の中和に必要な量の 3 倍、さらには 2 倍を超えることは稀である。

10

【 0 0 2 8 】

一般に、フッ素より重質のハロゲンは塩素である。実際、塩素は技術的観点からでなく、経済的観点から好ましいハロゲンである。塩素の選択は、フッ素に対して、より困難な水素化脱ハロゲン化の選択率を与える。本発明は、ハロゲンがヨウ素である場合には利点が少ない。このことは、フッ素及びヨウ素の間の選択率が、臭素及びまして塩素の場合ほどには本方法の効果が顕著でないからである。

【 0 0 2 9 】

水素化脱ハロゲン化反応は、有利には、周囲温度（約 20 ）～約 150 の温度で行なわれる。本明細書において、用語「約」とは、それに続く数値が数学的に丸められた値であり、そして特に、数の最も右側の数値が 0 である場合には、これらの 0 は位置としての 0 であり、そして特に指示がないかぎり、有意な数値ではないことを強調するために用いられる。一般に、30～100（2桁の有意な数値）の温度で水素化脱ハロゲン化を行なうことが好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

塩基は反応媒体中に完全に可溶性である必要はない。若干可溶性であり、そして所望の値の pH に維持すれば充分である。

【 0 0 3 1 】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物及び塩基性塩、並びに、対応する水酸化物を特に挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

有機塩基も、単独で又は OH^- / H^+ イオンの輸送を促進するために使用されてよい。有機塩基としては、アンモニウム水酸化物又は、第一級、第二級もしくは第三級アミンを挙げることができる。他の相移動剤、特に、クラウンエーテルのような「クリプタント」も使用されてよい。

30

【 0 0 3 3 】

低い溶解度の塩基（特に、無機塩基）の作用を促進するために有機塩基を使用するときには、それはモル（又は、より一般的には当量）で表記して、基質の量の約 0.1 倍のレベルで使用できる。無機塩基とアミンを併用する場合には、当量で表記した基質の量の 0.4 倍を超えるアミンの量は意味がない。好ましいアミンは容易にアルキル化されえないものであり、特に、第三級アミンである。

40

【 0 0 3 4 】

基質を水性相中に少なくとも部分的に可溶性とすることを補助するために第三の溶剤を提供することが有利であることがある。

【 0 0 3 5 】

水と、部分的に又は好ましくはどの割合でも混和性であるが、水よりも極性の低い溶剤のうちの 1 つを第三の溶剤として選択することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

これらの溶剤は反応条件下で水素化されえないことが好ましい。この制限により、ケトン及びニトリルを排除するか、又は、緩和な条件を選択することになる。

【 0 0 3 7 】

50

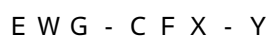
結果的に、考えられる溶剤としては、エーテル、アルコール及びそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

より一般的には、反応混合物の構成成分、特に基質が反応条件下で水素化されうる官能基を含まないことが望ましい。

【 0 0 3 9 】

基質は、以下の一般式に対応するものである。



(式中、Xはフッ素よりも上のランクのハロゲン(すなわち、本質的に塩素及び臭素であり、好ましくは塩素である)であり、

Yは、水素(これは好ましいものではないが)、ハロゲン(有利にはフッ素)、有利には電子吸引性炭素系基又はさらには電子吸引性基(本明細書、特に以下に規定される)であり、

E W Gは、電子吸引性基であり、その可能な官能基は反応条件下に不活性である)。

【 0 0 4 0 】

基質の合計の炭素数は有利には1～15の閉範囲であり、好ましくは2～10である(基質がアミド、イミド又はエステル官能基のいずれかの形態の酸である場合には、上記官能基の炭素系部分を除く)。Yは、有利には、

- フッ素であり、

- もし、モノフッ素化メチル($-CH_2F$)を得ようとするならば、Yは、Xとして規定したものと同一であってよく、

- 式(I I)の残基 $R - (C_2)_p -$

(式中、基は同様であっても又は異なってもよく、フッ素又は式 $C_n F_{2n+1}$ のペルフルオロ化基であり、nは8以下であり、有利には5以下であり、

pは2以下の整数であり、

Rは水素原子、フッ素原子又は炭化水素基であり、有利にはアルキル又はアリール基である)である。

【 0 0 4 1 】

E W Gとして以下のものを選択することが望ましい。

- 核が電子を窮乏しているアリール(電子吸引性基を有する同素環又は6員複素環)、

- 酸官能基(すなわち、酸性水素を有する基で、有利には、p K aが7以下であり、好ましくは4以下であるもの)、メタロイド、有利には、カルコゲン原子、好ましくは酸素原子がプロトンを有するものから酸性官能基を選択することが推奨される、

- アルキルオキシ基、この場合には、E W Gは有利には式 $-O - (CH_{2-m} - m)_p - R$ (下記参照)である。

【 0 0 4 2 】

このため、E W Gは式(I I I) - Z - H又は $-Z^-$ (式中、Zは二価の基であり、有利には、 $-C(O) - O -$ 、 $-S(O) - O -$ 、 $-S(O)_2 - O^-$ から選択される)であることが有利である。

【 0 0 4 3 】

好ましい基質として、カルボキシル官能基を有する炭素原子で一もしくは二フッ素化されたカルボン酸、特に、炭素が塩素化されかつフッ素化されているものを挙げるができる。

【 0 0 4 4 】

ベンジル位の炭素がフッ素化されかつ塩素化されているアラルキルも挙げるができる。

【 0 0 4 5 】

最終的に、特定の性質及び特に利点を示す基質として、エーテル官能基を有する炭素うちの少なくとも1つが塩素化されかつフッ素化されているエーテルであって、E W Gが式 $-O - (CH_{2-m} - m)_p - R$

10

20

30

40

50

(式中、基は、同様であっても又は異なってもよく、フッ素又は式 $C_n F_{2n+1}$ のペ
ルフルオロ化基であり、 n は 8 以下であり、有利には 5 以下であり、
 p は 2 以下の整数であり、
 m の値は同様であっても又は異なってもよく、0 又は 2 以下の整数であり、
 R は水素原子、フッ素原子又は 10 以下の炭素原子の炭化水素基であり、有利にはアルキ
ル又はアリール基である) であるものを挙げることができる。

【0046】

m 、 X 、及び、 p が 1 であるときの R は、有利には、酸素を有する結合は少なくとも 1 個
の水素原子及び 1 個のフッ素原子を示すように選択され、このことは、デスフルランのよ
うな麻醉性のエーテルの合成の際には特に有利であることができる。

10

【0047】

水素化脱ハロゲン化しようとするハロゲンに対して に水素を示さない基質にとって本方
法は特に有利である(導入部の課題の説明を参照されたい)。

【0048】

基質は、これはまれにしか有利ではないが、幾つかの EWG - CFX タイプのサイトを含
むことができ、この場合には、種々の X 基を同時に水素で置換することができる。

【0049】

炭素が塩素化されているフッ素化カルボン酸、特に、クロロジフルオロ酢酸で本方法が
特に有利であることが証明されており、この方法により、ジフルオロ酢酸を得ることがで
きる。

20

【0050】

上記のこれらのカルボキシル官能基は塩の形態で有利に使用され、一般には、酸のアルカ
リ塩の形態で使用される。

【0051】

しかしながら、それらは他の形態で使用されてよく、特に、上記の酸から誘導される官能
基(例えば、エステル、イミド又はアミド)で使用されてよい。

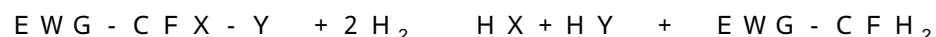
【0052】

反応理論式は以下のとおりである。



そして、 Y を X から選ぶ場合には、以下のとおりである。

30



【0053】

以下の制限しない実施例は本発明を説明する。

例 1

57 g の水を、Hastelloy HB2 から製造された 300 ml の Sotalem
反応器に入れ、攪拌を開始し、そして冷却しながら 57 g のクロロジフルオロ酢酸(0.
44 モル)を添加する。なおも冷却しながら 137 g の 10 N の水酸化ナトリウム水溶液
(約 1.2 モル)を入れる。1 g ラネーニッケルを次に入れる。反応器を閉止し、そして
10 バールで 2 回、窒素によりパージを行ない、10 バールで 2 回、水素によりパージを
行なう。

40

【0054】

反応器を 20 バールの圧力下に置き、攪拌しながら 70 °C で加熱を行なう。反応器を 20
バールの一定圧に維持する。水素の消費が止まったら、これらの条件をさらに 15 分間維
持し、その後、反応器を 20 °C に冷却する。そのとき、水素消費は実質的に理論量と等し
い。10 バールで 2 回、窒素によりパージを行なう。

【0055】

触媒をろ過して除去する。イオン交換クロマトグラフィーによる反応媒体の分析により、
98.7% のジフルオロ酢酸ナトリウム RY をもって 99.8% の DC が得られる。

【0056】

比較例 2

50

例 1 と同様に反応を行なうが、触媒として、5 % のパラジウムを含む 0 . 5 0 g の P d / C を用いる。結果は以下のとおりである。

水素消費量 = S A (すなわち、理論量) の約 5 0 %

- D C = 2 5 %、
- R Y (ジフルオロ酢酸ナトリウム) = 1 2 %、
- C Y = 5 0 %、
- R Y (酢酸ナトリウム) = 1 0 %。

【 0 0 5 7 】

比較例 3

例 1 と同様に、しかしながら水酸化ナトリウムは除いて、反応を行なった。結果は以下のとおりである。

水素消費量 = S A (すなわち、理論量) の約 1 0 %

- D C < 1 0 %、
- 有意な量のフッ素イオンの存在、
- 酢酸の存在、
- フッ化ニッケルの存在、
- 非常に少量の D F A (ジフルオロ酢酸塩、ジフルオロ酢酸) の存在。

本発明の要旨は次の通りである。

(1) - 電子吸引性基、

- 少なくとも 1 個のフッ素原子、及び、

- フッ素より重質の少なくとも 1 個のハロゲン原子、

を有する s p ³ 混成の炭素原子を示す基質を、

- 水性相、

- 塩基、

- 周期律表の第 V I I I 族に属しかつ周期律表の第 4 周期又は第 6 周期に属する金属、及び、

- 水素分圧が少なくとも 5 0 k P a であり、有利には 5 0 k P a ~ 2 × 1 0 ⁷ P a である気相と平衡した濃度で前記水性相に溶解している水素、

を含む反応体と接触させる工程を含むことを特徴とする、選択的水素化脱ハロゲン化方法

。

(2) s p ³ 混成の前記炭素原子は 2 個のフッ素原子を有することを特徴とする、上記 (1) の方法。

(3) 前記電子吸引性基はアリール、カルボキシル、スルホン及びスルフィン官能基並びに少なくとも 2 個のフッ素を有する原子から選ばれることを特徴とする、上記 (1) または (2) 記載の方法。

(4) 前記電子吸引性基は負に帯電した基から選ばれることを特徴とする、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の方法。

(5) 第 V I I I 族の前記金属はニッケル及びコバルトから選ばれることを特徴とする、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の方法。

(6) 第 V I I I 族の前記金属はニッケル及びコバルトから選ばれ、ラネーの形態であることを特徴とする、上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の方法。

(7) 第 V I I I 族の前記金属はラネーニッケルであることを特徴とする、上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の方法。

(8) 前記水性相の p H (標準状態で測定して) は少なくとも 4 の値に維持され、有利には少なくとも 7、好ましくは少なくとも 1 0 の値に維持されることを特徴とする、上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の方法。

(9) 前記基質は酸であり、かつ、導入される塩基の量は、少なくとも、前記酸の中和及び前記選択的水素化脱ハロゲン化により発生するハロゲン化水素酸の中和に必要な量であることを特徴とする、上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の方法。

(1 0) フッ素より重質の前記ハロゲンは塩素であることを特徴とする、上記 (1) ~ (

10

20

30

40

50

9) のいずれかに記載の方法。

(11) 前記工程は周囲温度から150 の温度で行なわれることを特徴とする、上記(1)～(10)のいずれかに記載の方法。

(12) 前記工程は30～100 の温度で行なわれることを特徴とする、上記(1)～(11)のいずれかに記載の方法。

(13) 前記塩基はアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアンモニウムの水酸化物、炭酸塩及び塩基性塩並びにそれらの混合物から選ばれることを特徴とする、上記(1)～(12)のいずれかに記載の方法。

(14) 前記水性相は前記基質を溶解させるのを援助するための第三の溶剤を含み、前記第三の溶剤は、有利には、水とどの割合でも混和性であるが、水より極性が低い溶剤から選ばれることを特徴とする、上記(1)～(13)のいずれかに記載の方法。

10

(15) 前記溶剤は、溶剤、エーテル、アルコール及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする、上記(1)～(14)のいずれかに記載の方法。

(16) 前記基質は、 - 炭素が塩素化されているフッ素化カルボン酸、ベンジル位の炭素がフッ素化されかつ塩素化されているアラキル、及び、エーテル官能基を有する炭素のうちの少なくとも1つが塩素化されかつフッ素化されているエーテルから選ばれることを特徴とする、上記(1)～(15)のいずれかに記載の方法。

(17) 前記基質は、 - 炭素が塩素化されているフッ素化カルボン酸から選ばれ、特に、クロロジフルオロ酢酸であることを特徴とする、上記(1)～(16)のいずれかに記載の方法。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ジャコー, ローラン

フランス国, エフ - 6 9 3 4 0 フランシュビル, リュ デ パンソン 1 5

(72)発明者 コルディエ, ジョルジュ

フランス国, エフ - 6 9 3 4 0 フランシュビル, アンパス デ グリサン 2

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平 0 8 - 1 9 8 8 0 4 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 9 6 5 7 7 (J P , A)

特開昭 4 7 - 0 1 1 5 5 9 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 6 8 9 5 6 (J P , A)

特開平 0 2 - 0 6 7 2 3 5 (J P , A)

CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN, , Vol.30, No.7, , Page.2333-2341

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07B31/00 ~ C07B63/04

C07C1/00 ~ C07C409/44

CAPlus(STN)

REGISTRY(STN)

CASREACT(STN)