

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年12月20日 (20.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/96263 A1

- (51) 国際特許分類: C07B 39/00, C07C 17/16, 22/08, 19/08, 319/20, 323/02, 323/22, 323/51, 29/64, 33/20, 17/18, 17/361, 25/02, 37/62, 39/24, 45/30, 49/687, 41/22, 43/225, 23/18, 17/093, 323/24, 323/65, 51/60
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05017
- (22) 国際出願日: 2001年6月13日 (13.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-177453 2000年6月13日 (13.06.2000) JP
特願2000-212447 2000年7月13日 (13.07.2000) JP
特願2000-281515 2000年9月18日 (18.09.2000) JP
特願2000-337929 2000年11月6日 (06.11.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 米田 徳彦
- (74) 代理人: 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF FLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS AND FLUORINATING AGENTS

(54) 発明の名称: フッ素化された有機化合物の製造法及びフッ素化試薬

(57) Abstract: A process for the production of fluorinated organic compounds, characterized by fluorinating an organic compound bearing a hydrogen atom with IF_5 ; and a novel fluorination process of fluorinating an organic compound bearing a hydrogen atom by using a fluorinating agent containing both IF_5 and at least one member selected from the group consisting of acids, bases, salts and additives.

(57) 要約:

水素原子を有する有機化合物を、 IF_5 を用いてフッ素化することを特徴とするフッ素化有機化合物の製造法; および IF_5 及び、酸、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬を使用することによって、水素原子を有する有機化合物の新規なフッ素化方法を提供する。

WO 01/96263 A1

明 細 書

フッ素化された有機化合物の製造法及びフッ素化試薬

技 術 分 野

本発明は、水素原子を有する有機化合物の IF_5 によるフッ素化に関する。

5

背 景 技 術

有機化合物をフッ素化するフッ素化剤としては、HF、KF、IF、 IF_5 、テトラブチルアンモニウムフルオライド、トリス(ジメチルアミノ)サルファ(トリメチルシリル)ジフルオライド (TASF)、 SF_4 、ジエチルアミノサルファートリフルオライド (DAST)、フッ素ガス、 XeF_2 、 CF_3OF 、 CH_3COOF 、 ClO_3F 、N-フルオロピリジニウムトリフラート、1-クロロメチル-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビスクロ [2.2.2] オクタンビス(テトラフルオロボラート)、1-ヒドロキシ-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビスクロ [2.2.2] オクタンビス(テトラフルオロボラート)、N-フルオロベンゼンスルホンイミドなどが知られている (Sheppard, W.A.; Sharts, C.M. Organic Fluorine Chemistry, 1969, W.A. Benjamin. ; Chambers, R.D. Fluorine in Organic Chemistry, 1973, Wiley-Interscience. ; Hudlicky, M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds, 1976, Ellis Horwood. ; Hudlicky, M.; Pavlath, A.E., Chemistry of Organic Fluorine Compounds II, 1995, ACS Monograph 187. ; 石川延男、小林義郎、フッ素の化合物-その化学と応用、1979、講談社：化学総説、新しいフッ素化学、1980、学会出版センター：石川延男、北爪智哉、高岡昭生、有機合成化学協会誌、1979、37、606. ; 梅本照雄、有機合成化学協会誌、1992、50、338. ; S.D.Taylor, C.C.Kotoris and G.Hum, Tetrahedron, 1999, 55, 12431 : 特開平9-227531など。)

これらのフッ素化剤のうち、HF、KF、IF、テトラブチルアンモニウムフルオライド、スルホニウムシリケート (TASF) は反応性が低く、その用途が制限され、 SF_4 は沸点 $-40.4^\circ C$ の扱いにくい毒性ガスであり、フッ素ガスはその反応性があまりに高いため、反応をコントロールすることが困難である。また CF_3OF 、 CH_3COOF 、 ClO_3F は、爆発性のあることが報告されておりその取り扱いには、注意を要する。ジエチルアミノサルファートリフルオライド

(DAST)、 XeF_2 、N-フルオロピリジニウムトリフラート、1-クロロメチル-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンビス(テトラフルオロボラート)、1-ヒドロキシ-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンビス(テトラフルオロボラート)、N-フルオロベンゼンスルホンイミドなどは取り扱いが容易で、選択的なフッ素化を行うことができるが、高価な試薬であり、工業的に用いるには問題がある。

IF_5 は、爆発性のない沸点 $100.5^\circ C$ 、融点 $9.4^\circ C$ の扱い易い液体であり、工業的に用いることができるフッ素化剤である。しかしながら、 IF_5 によるフッ素化は、その高い酸化性をコントロールすることが困難であるため、パーフルオロオレフィンへのIFの付加、ヨウ素化パーフルオロオレフィンのヨウ素のフッ素置換などには用いられてきた(酒井温良、有機フッ素化学I、1970、pp348-351、株式会社技報堂；A. A. Banks, H. J. Haszeldine and V. Kerrigan, J. Chem. Soc., 1948, 2188.; R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave and J. Savory, J. Chem. Soc., 1961, 3779.)が、水酸基、カルボニル基などを有する有機化合物のフッ素化反応については知られていない。

発 明 の 開 示

本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、水素原子を有するさまざまな有機化合物が、 IF_5 によりフッ素化できることを見い出した。

すなわち、本発明は、下記の項1～項12に関する。

- 20 項1. 水素原子を有する有機化合物を、 IF_5 の存在下に反応させてフッ素化することを特徴とするフッ素化有機化合物の製造法。
- 項2. 水素原子を有する有機化合物を IF_5 およびHFの存在下に反応させてフッ素化することを特徴とする項1に記載のフッ素化有機化合物の製造法。
- 項3. IF_5 、HF、および、有機塩基及び／又は常温溶融塩の存在下に反応
25 を行うことを特徴とする項1に記載の製造法。
- 項4. IF_5 および常温溶融塩の存在下に反応を行うことを特徴とする項1に記載の製造法。
- 項5. フッ素化反応が、臭素またはヨウ素のフッ素置換反応、二重結合もしくは三重結合へのフッ化ヨウ素(IF)の付加反応を含まない、項1に記載の製造

法。

項6. IF_5 及び、酸、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下にフッ素化反応を行う項5に記載の製造法。

項7. IF_5 及び、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下にフッ素化反応を行う項5に記載の製造法。

項8. IF_5 、HF、および、有機塩基及び／又は常温溶融塩を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

項9. IF_5 および常温溶融塩を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

10 項10. IF_5 及び、酸、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

項11. IF_5 及び、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

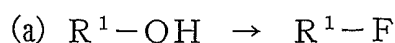
項12. IF_5 、HFおよびトリエチルアミンから形成される、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

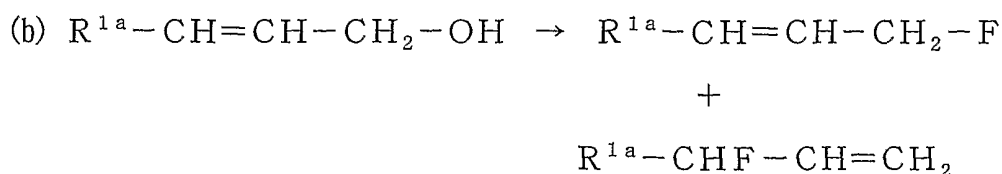
15 本発明において、水素原子を有する有機化合物としては、OH基を有する化合物、ケトン類（ジケトン、 β -ケトカルボン酸、 β -ケトエステルを含む）、アルデヒド類またはシッフ塩基、ヒドラゾン等のイミン類、エステル類、スルフィド類、オレフィンないしエポキシ類、芳香族化合物（フェニルヒドラジン誘導体、フェノール誘導体、2-ナフトール誘導体、アニリン誘導体）、チオカルボニル化合物が挙げられる。

20 なお、水素原子を有する有機化合物のフッ素置換は、水素原子（ $CH \rightarrow CF$ ）、カルボニル基（ $CO \rightarrow CF_2$ ）、ヒドラジノ基（ $Ph-NHNH_2 \rightarrow Ph-F$ ； $C=N-NH_2 \rightarrow CF_2$ ）、水酸基（ $C-OH \rightarrow C-F$ ）、エポキシ基（ $C-O \rightarrow C-F$ ）などが置換されるものである。

(1) OH基を有する化合物

以下の反応を行う：





〔式中、R¹は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラ
 5 キル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアシル基、
 置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロア
 ルキル基、保護基を有してもよいモノー、ジーまたはトリーサッカライドを示す。
 R^{1a}は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基
 、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置
 10 換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基
 を有してもよいヘテロシクロアルキル基、保護基を有してもよいモノー、ジーま
 たはトリーサッカライドを示す。〕

なお、本明細書において、置換基を有してもよいとは、置換基を有する場合と
 置換基を有していない場合を意味する。例えば、置換基を有してもよいアルキル
 15 基とは、アルキル基と置換基を有するアルキル基とを意味する。

OH基を有する化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-プ
 ロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノ
 ール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、パルミチルア
 ルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコール
 20 、ベンジルアルコール、少なくとも一つの非保護水酸基を有するモノー、ジーま
 たはトリーサッカライド、シクロヘキシルアルコール、アスコルビン酸などの脂
 環式アルコール、コレステロール、コール酸、コルチゾンなどのステロイド系ア
 ルコールなどのアルコール類；

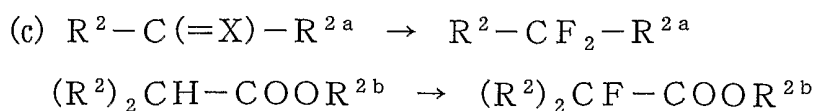
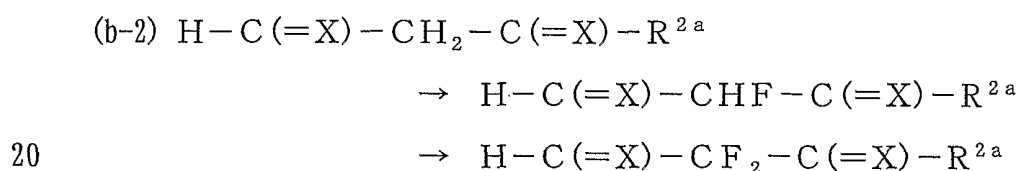
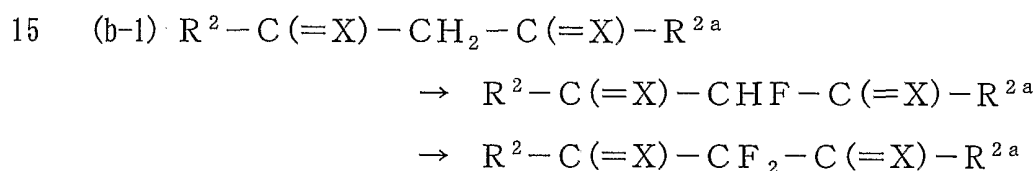
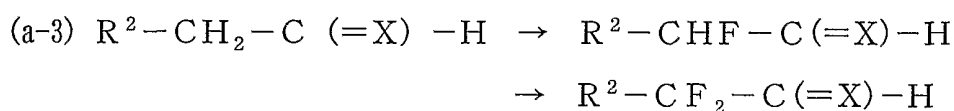
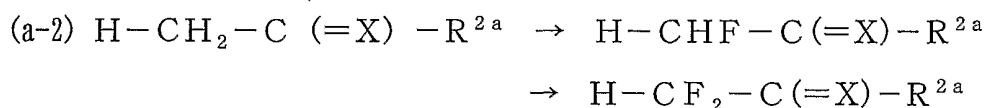
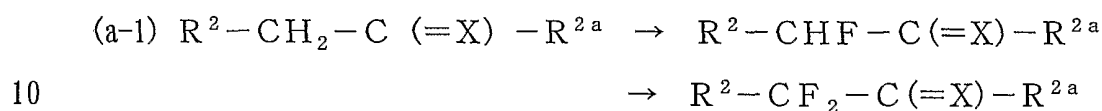
酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロト
 25 ン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パル
 ミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ケイヒ酸など
 の脂肪族モノカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピ
 ン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸等のポリカルボン酸、安息香酸、サリ
 チル酸、(o-, m-, p-)フタル酸、ナリジクス酸、ニコチン酸、などの芳香族カルボ

ン酸、パントテン酸、ビオチンなどのカルボン酸基を有するビタミン類、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン酸、トレオニン、ヒスチジン、リシン、メチオニン、プロリン等の20種の天然アミノ酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸などの

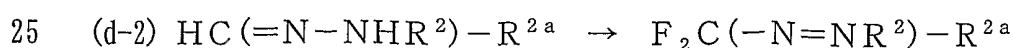
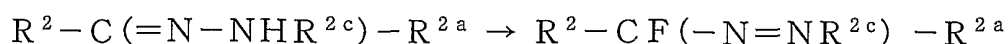
5 カルボン酸類が挙げられる。

(2) ケトン類 (ジケトン、 β -ケトカルボン酸、 β -ケトエステルを含む)、アルデヒド類またはシッフ塩基、ヒドラゾン等のイミン類、エステル類

以下の反応を行う：



(d-1)



[式中、XはOまたはNR' (R'は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置

置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアシルアミノ基を示す。)を示す。R²、R^{2a}およびR^{2c}は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアシルアミノ基を示す。R²とR^{2a}は互いに結合して環状構造を形成してもよい。

R^{2b}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基を示す。]

環状構造としては、置換基を有してもよい脂肪族の4員環、5員環、6員環又は7員環などが挙げられる。

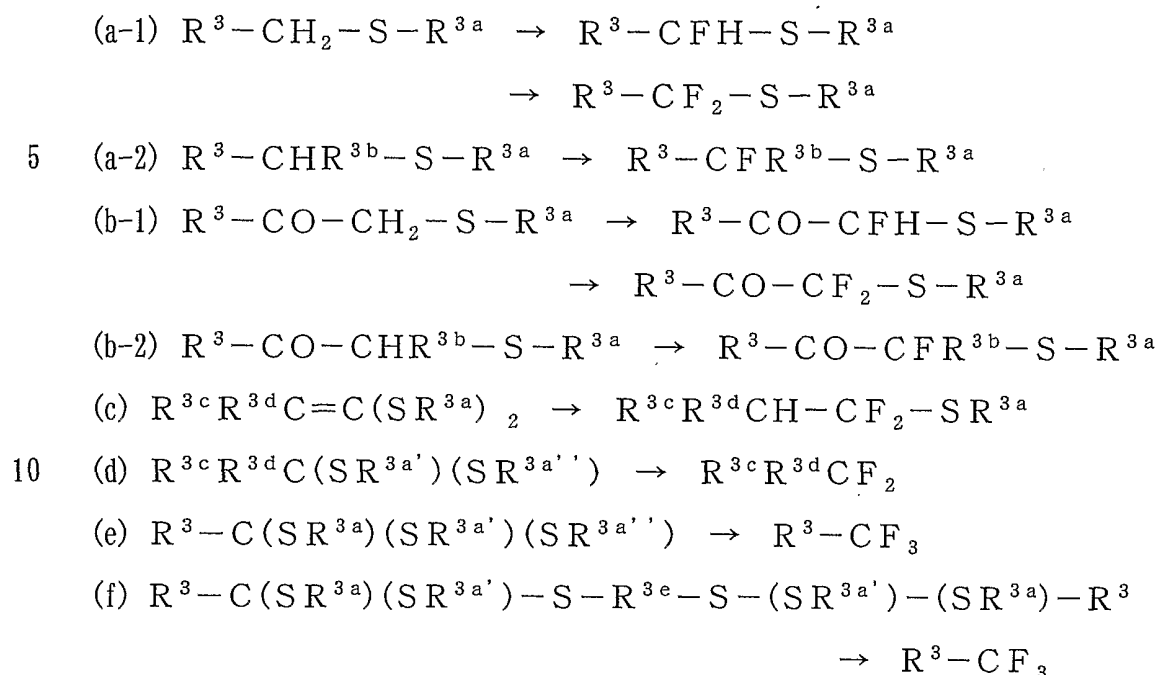
ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸、アセト酢酸エステル、シクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、プロピオフェノン、4-ピペリドン、1-オキソ-1, 2-ジヒドロナフタレン、ベンジリデンアセトフェノン (カルコン)、デオキシベンゾイン、あるいはこれらのケタールなどが挙げられる。

アルデヒド類としては、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、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、アクリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、アニスアルデヒド、ニコチンアルデヒドあるいはこれらのアセタールなどが挙げられる。

シッフ塩基、ヒドラゾン等のイミン類は、ケトンまたはアルデヒドと適当な第一級アミンとの縮合物が挙げられる。

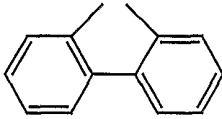
(3) スルフィド類 (ジチオアセタール、ジチオケタールを含む)

S原子の隣のメチレンの水素原子の1個または2個をフッ素原子に置換するまたはS原子をフッ素で置換する反応を行う：



〔式中、 R^{3a} 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3a''}$ は、同一又は異なって置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基を示すか、 R^{3a} と $R^{3a'}$ が一緒になって、置換基を有してもよい脂肪族の4員環、5員環、6員環又は7員環を示す。 R^3 、 R^{3b} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアシルアミノ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアラルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、置換基を有してもよいシクロアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキルスルフィニル基、置換基を有して

もよい複素環基の結合したスルフィニル基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアラルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基、置換基を有してもよいシクロアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキルスルホニル基、置換基を有してもよい複素環基の結合したスルホニル基を示すか、 R^{3a} 及び R^{3b} は、これらが結合する炭素原子と共に、ヘテロ原子を介しまたは介することなく互いに結合して4～8員環を形成してもよく、さらに該環上においてハロゲン原子、オキソ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、シアノ基、アミノ基で置換されていてもよい。 R^{3c} 、 R^{3d} は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアシルアミノ基を示すか、 R^{3c} と R^{3d} が一緒になって置換基を有してもよい脂肪族の4員環、5員環、6員環又は7員環を示すか、あるいは R^{3c} と R^{3d} とCが一

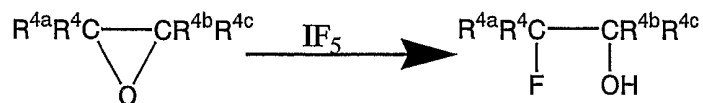
緒になって、を示す。 R^{3e} は、アルキレン基又はアリーレン

基を示す。]

スルフィド類としては、メチルエチルスルフィド、メチルベンジルスルフィド、2-フェニルチオ酢酸エステル、2-フェニルチオアセトフェノン、 $C_6H_5-CO-CH_2SCH_3$ 、ビス(メチルチオ)メチルベンゼン、2-オクチル-1,3-ジチアン、2-フェニル-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン、トリス(エチルチオ)ヘキサン、4-トリス(メチルチオ)トルエンなどが挙げられる。

(4) オレフィンないしエポキシ類

以下の反応により、フッ素の付加反応を行う。：



- [式中、 R^4 、 R^{4a} 、 R^{4b} 及び R^{4c} は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、
5 置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基を示す。]

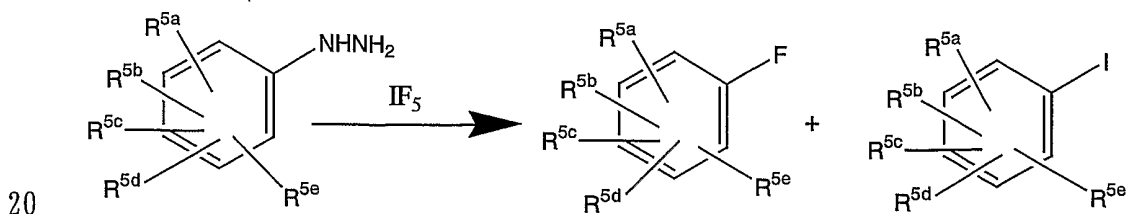
- エポキシ類としては、オキシラン、1,2-エポキシエチルベンゼン、1-クロロ-2,3-エポキシプロパン、 α , α' -エポキシビベンジルなどが挙げられる。
10

(5) 芳香族化合物

- 以下の反応により、芳香環にフッ素置換基を導入する。フェノール誘導体またはアニリン誘導体の芳香環へのフッ素化は、 IF_5 などでフッ素化した後、亜鉛末等の還元剤で還元することにより行うことができ、目的とするフッ素化物を得ることができる。
15

(5-1) フェニルヒドラジン誘導体

置換基を有してもよいフェニルヒドラジン残基をフッ素原子に置換することができる。

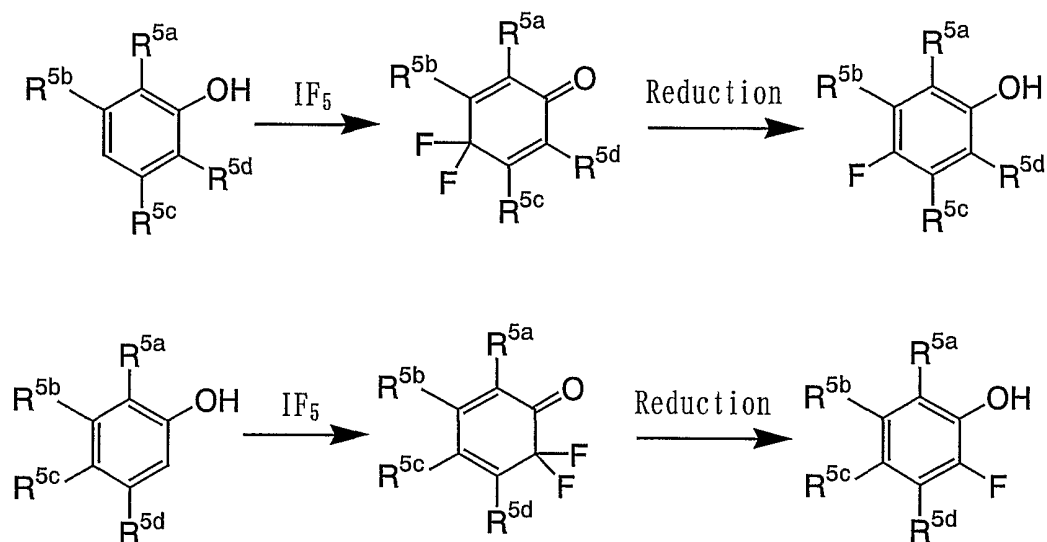


- [式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{5e} は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基を示す。]
25

(5-2) フェノール誘導体

フェノール誘導体は IF_5 により、下記に示すジフルオロ化したキノノイド構造となり、次いで還元することにより、オルト位またはパラ位にフッ素が導入されたフェノール誘導体が生成する。

5



[式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基を示す。]

10

オルト及びパラ位の全てが置換された出発原料では、オルトまたはパラ位にフッ素原子が導入され、フルオロ化したキノノイド構造の化合物（例えば実施例47）が生成する。

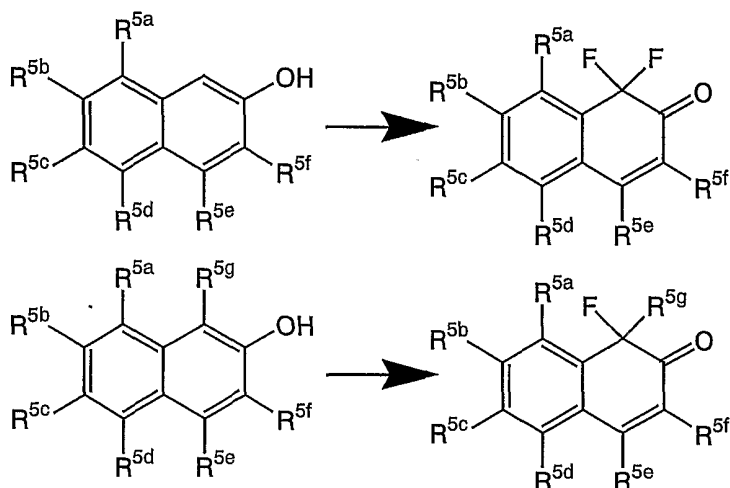
15

上記の例では、フェノール誘導体として置換基を有してもよいフェノールを用いたが、水酸基またはアルコキシ基などの電子供与性基を有する置換されていてもよいベンゼン系芳香族化合物や縮合多環炭化水素に同様にフッ素原子を導入することができる。

(5-3) 2-ナフトール誘導体

20

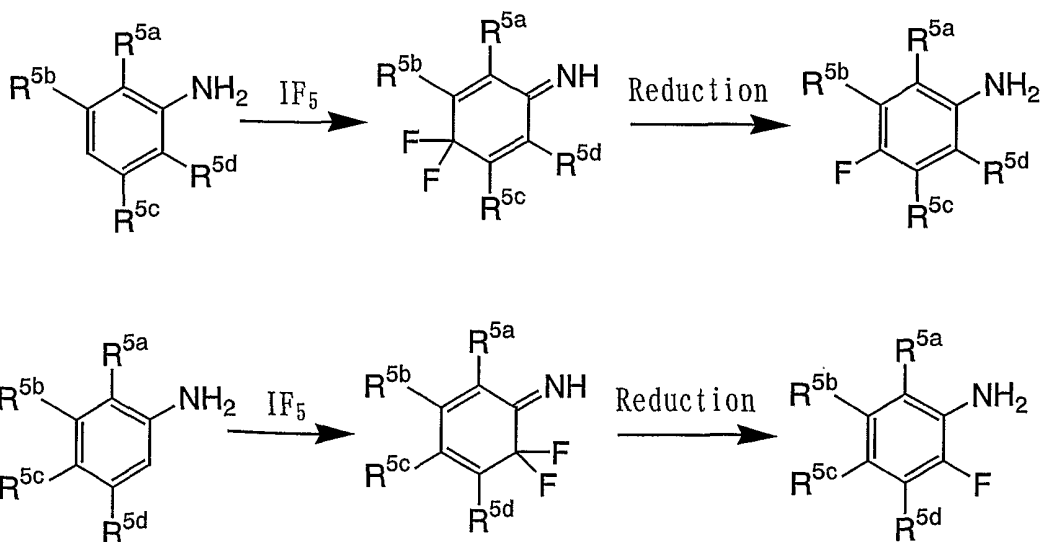
ナフトールの1位をモノー又はジフッ素化することができる。



〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{5e} 、 R^{5f} 、 R^{5g} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基を示す。〕

(5-4) アニリン誘導体

アニリン誘導体もまたフェノール誘導体と同様に、 IF_5 により、下記に示すジフルオロ化したキノノイド構造となり、次いで還元することにより、オルト位またはパラ位にフッ素が導入されたアニリン誘導体が生成する。



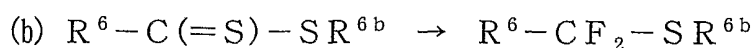
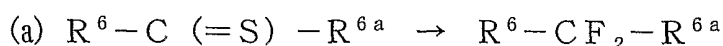
〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アミ

ノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基を示す。]

アニリン誘導体として置換基を有してもよいアニリン、置換基を有してもよいナフチルアミンでも同様に芳香環にフッ素原子を導入することができる。

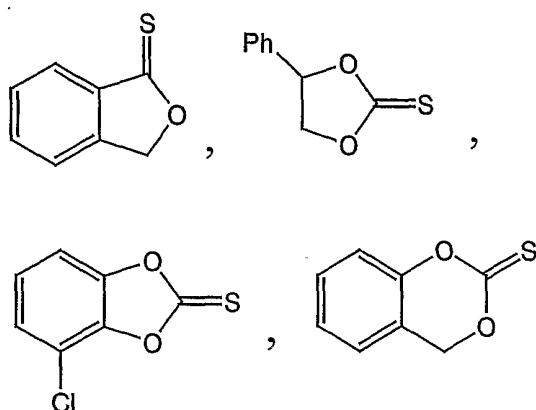
- 5 (6) チオカルボニル化合物類 (チオケトン、チオエステル、チオ炭酸エステル、チオアミド、ジチオカルボン酸エステル、ジチオカルバメートを含む)

以下の反応を行う：



- [式中、 R^6 および R^{6a} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリーール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーールオキシ基、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアシルアミノ基を示す。 R^6 と R^{6a} は互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^{6b} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリーール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基を示す。]
- 15
- 20

- チオカルボニル化合物類としては、シクロヘキサンカルボチオ酸 O -メチル、 1 -ピペリジンカルボチオ酸 O -プロピル、ジチオ安息香酸メチル、チオベンゾフェノン、チオ安息香酸 O -フェニル、 N 、 N -ジメチルフェニルチオアミド、 3 -キノリンジチオカルボン酸エチル、トリフルオロメタンカルボチオイルナフタレン、 N -メチル- N -フェニルトリフルオロメタンチオアミド、 N -ベンジル- N -フェニルヘプタフルオロプロパンチオアミド、
- 25



などが挙げられる。

- アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルなどの直鎖または分枝を有する $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの直鎖または分枝を有する $C_1 \sim C_6$ アルキル基が挙げられる。

- 10 アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどの直鎖または分枝を有する $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基が挙げられる。

- アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基等の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

- アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。

アラルキル基としては、2-フェニルエチル、ベンジル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル等の $C_7 \sim C_{10}$ アラルキル基など

が挙げられる。

シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどの $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基が挙げられ、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル基が好ましい。

- 5 ヘテロシクロアルキル基としては、前記のシクロアルキル基の環状構造を形成する1個若しくはそれ以上の炭素原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などで置換されたものが挙げられる。

モノアルキルアミノ基としては、前記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基でモノ置換されたアミノ基などが挙げられる。

- 10 ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-n-プロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ等の前記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基でジ置換されたアミノ基などが挙げられる。

- 15 アシルアミノ基としては、ホルミルアミノ、ベンゾイルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、n-ブチリルアミノなどの炭素数1~8のアシルアミノ基が挙げられる。

アルキルチオ基としては、 $-S-$ ($C_1 \sim C_6$ アルキル基) などが挙げられる ($C_1 \sim C_6$ アルキル基は、前記に同じ)。

- 20 複素環基としてはピペリジル、フリル、チエニル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピロリル、ピロリジニル、トリアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、インドリル、ピラゾリル、ピリダジニル、シノリニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、ピラジニル、ピリジル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、テトラゾリル等が挙げられる。

- 25 アシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、n-ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイルなどの直鎖又は分枝を有する炭素数1~6のアシル基、ベンゾイル及び置換アシル基が挙げられる。

アルキルスルフィニル基、アラルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、シクロアルキルスルフィニル基、ヘテロシクロアルキルスルフィニル基、複

素環基の結合したスルフィニル基のアルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、複素環基としては前記のものが例示される。

アルキルスルホニル基、アラルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、ヘテロシクロアルキルスルホニル基、複素環基の結合したスルホニル基のアルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、複素環基としては前記のものが例示される。

置換基を有するアルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有するアルケニル基などの置換基の数は、1～5個、好ましくは1～3個が挙げられる。

10 置換基としては、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ基、水酸基などが挙げられ、ハロゲンを有するアルキル基としては、アルキル基の水素の一部またはすべてがフッ素に置換したものが挙げられる。

置換基を有するアラルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有するアリールオキシ基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有するヘテロシクロアルキル基、置換基を有する複素環基、置換基を有するモノアルキルアミノ基、置換基を有するジアルキルアミノ基、置換基を有するアシルアミノ基、置換基を有するアルキルスルフィニル基、置換基を有するアラルキルスルフィニル基、置換基を有するアリールスルフィニル基、置換基を有するシクロアルキルスルフィニル基、置換基を有するヘテロシクロアルキルスルフィニル基、置換基を有する複素環基の結合したスルフィニル基、置換基を有するアルキルスルホニル基、置換基を有するアラルキルスルホニル基、置換基を有するアリールスルホニル基、置換基を有するシクロアルキルスルホニル基、置換基を有するヘテロシクロアルキルスルホニル基、置換基を有する複素環基の結合したスルホニル基などの置換基の数は、1～5個、好ましくは1～3個が挙げられる。置換基としては、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

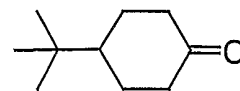
20

25

置換基を有する脂肪族の4～7員環などの置換基の数は、1～5個、好ましくは1～3個が挙げられる。置換基としては、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ハロゲン原

子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ

基、水酸基、カルボキシエステルなどが挙げられる。また、



も置換基を有する脂肪族の4～7員環に含まれる。

- 置換基を有するアシル基としては、クロロアセチル基、ブromoアセチル基、ジ
- 5 クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等の置換アセチル基、メトキシアセチル基、エトキシアセチル基等のアルコキシ置換アセチル基、メチルチオアセチル基等のアルキルチオ置換アセチル基、フェノキシアセチル基、フェニルチオアセチル基、2-クロロベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、4-クロロベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-tert-ブチルベンゾイル基、4-メトキシ
- 10 ベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、4-ニトロベンゾイル基等の置換ベンゾイル基などが挙げられる。

本発明の製造法及びフッ素化試薬は、好ましくは IF_5 に加えて、さらに酸、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる1～4種、好ましくは1～3種、さらに好ましくは酸、塩基及び塩の組み合わせを除く1～3種を使用する。

- 15 酸としては、例えば、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸、フッ化水素、フッ酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸等のハロゲン化水素またはハロゲン化水素酸、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、ハロゲン酸または過ハロゲン酸；

- フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン
- 20 酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸等のスルホン酸、或いはポリスチレンスルホン酸、フッ素化スルホン酸樹脂(Nafion-H)等のポリマー担持スルホン酸；

- 25 ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クロル酢酸、ブrom酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、グリコール酸、乳酸、安息香酸、シュウ酸、コハク酸等のモノまたはポリカルボン酸；

SO_3 , BF_3 , BCl_3 , $B(OCH_3)_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, SbF_3 ,

$SbCl_3$, SbF_5 , PF_3 , PF_5 , AsF_3 , $AsCl_3$, AsF_5 , $TiCl_4$, NbF_5 , TaF_5 等のルイス酸またはそのエーテル錯体；

HBf_4 , HPF_6 , $HAsF_6$, $HSbF_6$, $HSbCl_6$ 等のルイス酸とハロゲン化水素とからなる酸またはこれらのエーテル等との錯体；

- 5 またはこれらの2種以上の混合物を例示することができる。またここで使用する酸は、様々な担体に担持されていてもよい。担体としては、 SiO_2 、メチル化 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3-WB 、 MoO_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 SiO_2-ZrO_2 、 TiO_2-ZrO_2 、 $Al_2O_3-B_2O_3$ 、 SiO_2-WO_3 、 SiO_2-NH_4F 、 H
- 10 $SO_3Cl-Al_2O_3$ 、 $HF-NH_4-Y$ 、 $HF-Al_2O_3$ 、 $NH_4F-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $AlF_3-Al_2O_3$ 、 $Ru-F-Al_2O_3$ 、 $F-Al_2O_3$ 、 $KF-Al_2O_3$ 、 $AlPO_4$ 、 AlF_3 、ボーキサイト、カオリン、活性炭、グラファイト、Pt-グラファイト、イオン交換樹脂、金属硫酸塩、塩化物、Alなどの金属、Al-Mg、Ni-Moなどの合金、ポリスチレンなどのポリマーなどが挙げられる。
- 15

- 本発明で用いる上記の酸の使用量は、触媒量から大過剰の範囲で選ぶことができるが、好ましくはフッ素化される水素原子含有有機化合物1モルに対し、0.01モル~100モル、さらに好ましくは0.1モル~20モルである。また、上記の酸を反応溶媒として用いることもできる。その際、溶媒の量は極少量でも
- 20 大過剰でもよい。

本発明で用いる塩基または有機塩基としては、通常使われているものが挙げられるが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物；

- 25 ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；

水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属水素化物；

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；

マグネシウムオキシド、カルシウムオキシド等のアルカリ土類金属酸化物；

アンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化
テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化オクチル
5 トリエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の水酸化ア
ンモニウム塩またはアンバーライト樹脂等のポリマー担持水酸化アンモニウム塩
など；

脂肪族アミン（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン）、脂環式アミン
（第二級アミン、第三級アミン）、芳香族アミン（第一級アミン、第二級アミン
10 、第三級アミン）、複素環式アミンなどの有機塩基；ここで、

脂肪族第一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、
ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、エチ
レンジアミン等が挙げられ、脂肪族第二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジ
エチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキ
15 シルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられ、脂肪族第三級アミンとして
は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,
N, N' , N' -テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられ；

脂環式第二級アミンとしては、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、モルホ
リンが例示され、脂環式第三級アミンとしては、N-メチルピペラジン、N-メ
20 チルピロリジン、5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン-5-エン、1,4-
-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンが例示され；

芳香族アミンとしては、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、N,
N-ジメチルアニリン、ハロアニリン、ニトロアニリン等が挙げられ；

複素環式アミンとしては、ピリジン、ピリミジン、ピペラジン、キノリン、イ
25 ミダゾールなどが例示され、さらにポリアリルアミン、ポリビニルピリジン等の
ポリマー担持アミン化合物が挙げられる；

またはこれらの混合物を例示することができる。

本発明で用いる上記の塩基の使用量は、触媒量から大過剰の範囲で選ぶことが
できるが、フッ素化される水素原子含有有機化合物1モルに対し、好ましくは0

、0.1～2.0モル、さらに好ましくは0.1モル～1.0モルである。

本発明において、反応溶媒として酸を、そして、塩基として金属、金属水酸化物、金属水素化物、金属アルコキシド、金属酸化物、または有機塩基を用いた場合は、自明のこととして酸と塩基は反応して酸の金属塩や有機塩基の塩が生成する。

本発明で用いる塩は、酸と塩基との反応によって生成する化合物であり、主として前記に例示した酸と塩基とが反応することによって生成する化合物を例示することができる。

例えば、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素カリウム、硫酸リチウム、硫酸セシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸ピリジニウム、硫酸トリメチルピリジニウム、硫酸ポリアリルアンモニウム、硫酸ポリビニルピリジニウム、メタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸アンモニウム、メタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、エタンスルホン酸カリウム、ブタンスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等の硫酸またはスルホン酸の金属塩またはアンモニウム塩；

ギ酸ナトリウム、ギ酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、酢酸ジエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、酢酸ピリジニウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、酪酸ナトリウム、酢酸ポリアリルアンモニウム、酢酸ポリビニルピリジニウム、イソ酪酸ナトリウム、バレリアン酸ナトリウム、ノナン酸ナトリウム、クロル酢酸ナトリウム、ブロム酢酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、グリコール酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム等のカルボン酸の金属塩またはアンモニウム塩；

LiBr、LiI、NaBr、NaI、KBr、KI、RbBr、RbI、CsBr、CsI、BeBr₂、BeI₂、MgBr₂、MgI₂、CaBr₂、Ca

I_2 、 $SrBr_2$ 、 SrI_2 、 $BaBr_2$ 、 BaI_2 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $CuBr_2$ 、 CuI_2 、 $CuBr$ 、 CuI 、 $AgBr$ 、 AgI 、 $AuBr$ 、 AuI 、 $NiBr_2$ 、 NiI_2 、 $PdBr_2$ 、 PdI_2 、 $PtBr_2$ 、 PtI_2 、 $CoBr_2$ 、 CoI_2 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 FeI_2 、 FeI_3 、 $MnBr_2$ 、 MnI_2 、 $CrBr_2$ 、 CrI_2 、 $PbBr_2$ 、 PbI_2 、 $SnBr_2$ 、 SnI_2 、 $SnBr_4$ 、 SnI_4 などの金属塩；

NH_4Br 、 NH_4I 、 $MeNH_3Br$ 、 $MeNH_3I$ 、 Me_4NBr 、 Me_4NI 、 Et_4NBr 、 Et_4NI 、 Bu_4NBr 、 Bu_4NI 、 $PhMe_3NBr$ 、 $PhMe_3NI$ 、 $PhCH_2NMe_3I$ 、臭化ピリジニウム、ヨウ化ピリジニウム、ヨウ化クロルピリジニウム、ヨウ化メチルピリジニウム、ヨウ化シアノピリジニウム、ヨウ化ビピリジニウム、ヨウ化キノリウム、ヨウ化イソキノリウム、臭化N-メチルピリジニウム、ヨウ化N-メチルピリジニウム、ヨウ化N-メチルキノリウムなどのピリジニウム塩またはアンモニウム塩；

Me_4PBr 、 Me_4PI 、 Et_4PI 、 Pr_4PI 、 Bu_4PBr 、 Bu_4PI 、 Ph_4PBr 、 Ph_4PI などのホスホニウム塩；

フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化アンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化ポリアリルアンモニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過臭素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム等のハロゲン化水素、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、ハロゲン酸、または過ハロゲン酸の金属塩またはアミン塩；

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；

リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸ピリジニウム等のリン酸の金属塩またはアミン塩；

硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ピリジニウム等の硝酸の金属塩またはアミン塩；

NaBF_4 、 KBF_4 、 LiBF_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaPF_6 、 NH_4BF_4 、 NH_4SbF_6 、 NH_4PF_6 、等のルイス酸とハロゲン化水素とからなる金属塩またはアミン塩；

5 テトラメチルホスホニウムフルオライド、テトラメチルホスホニウムアセテート、テトラフェニルホスホニウムフルオライド等のホスホニウム塩；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}$ 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-(\text{HF})_n$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}-(\text{HF})_n$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}-(\text{HF})_n$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}-(\text{HF})_n$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}-(\text{HF})_n$ など ($n=1\sim 20$) のフッ素アニオンないしHFを有する常温溶融塩が挙げられ；

10 またはこれらの混合物を例示することができる。

本発明で用いる添加物としては、ハロゲン、ハロゲン間化合物、ポリハロゲン化合物が挙げられる。ハロゲンとしては、ヨウ素、臭素、塩素が挙げられ、なかでもヨウ素、臭素が好ましく、さらにヨウ素が好ましい。ハロゲン間化合物としては、 ClF 、 BrF 、 ICl 、 IBr 、 I_2Cl_6 、 ICl_3 などの1種または2
15 種以上が挙げられるが、これらのみに限られるものではない。ポリハロゲン化合物としては、例えば LiCl_4I 、 NaCl_4I 、 KCl_4I 、 CsCl_4I 、 RbCl_4I 、 $\text{Me}_4\text{NCl}_4\text{I}$ 、 $\text{Et}_4\text{NCl}_4\text{I}$ 、 $\text{Pr}_4\text{NCl}_4\text{I}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NCl}_4\text{I}$ 、 $\text{PhNMe}_3\text{Cl}_4\text{I}$ 、 $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}_4\text{I}$ 、 $\text{Me}_3\text{SCl}_4\text{I}$ 、 Cl_8IP 、 KCl_3I_2 、 $\text{Me}_4\text{NCl}_3\text{I}_2$ 、2, 2'-ビピリジニウム μ -クロロジ
20 クロロジアイオダート (2,2'-bipyridinium μ -chlorodichlorodiiodate)、2, 2'-ビキノリニウム μ -クロロジクロロジアイオダート (2,2'-biquinolium μ -chlorodichlorodiiodate)、 KCl_2I 、 $\text{Me}_4\text{NCl}_2\text{I}$ 、 Me_4NClI_2 、 Et_4NCl_3 、 Ph_4AsCl_3 、 KClF_2 、 Me_4NClF_4 、 CsClF_4 、 CsCl_3FI 、 KBrClI 、 NH_4BrClI 、 Me_4NBrClI 、 $\text{Me}_4\text{NBrCl}_2$ 、 $\text{Bu}_4\text{NBrCl}_2$ 、 $\text{Me}_4\text{NBrCl}_2\text{I}_2$ 、 CsBrFI 、 NaBrF_2 、 KBrF_2 、 CsBrF_4 、 Me_4NBrF_4 、 CsBrF_6 、 Me_4NBrF_6 、 $\text{Et}_4\text{NBr}_6\text{Cl}$ 、 CsBr_3 、 Me_4NBr_3 、 Et_4Br_3 、 Bu_4NBr_3 、 $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}_3$ 、ピリジニウムトリブロミド(pyridinium tri
25 bromide)、 Br_7P 、 CsBrI_2 、 Me_4NBrI_2 、 Me_4NBrI_4 、 Me_4N

- BrI₆、KBr₂Cl、Me₄NBr₂Cl、Bu₄NBr₂Cl、KBr₂I、Me₄NBr₂I、Bu₄NBr₂I、2, 2'-ビピリジニウムμ-ブロモジブロモジアイオダート (2,2'-bipyridinium μ-bromodibromodiiodate)、NaF₂I、KF₂I、CsF₄I、CsF₆I、CsF₈I、KI₃、CsI₃、Me₄NI₃、Et₄NI₃、Pr₄NI₃、Bu₄NI₃、ピリジニウムトリアイオジド(pyridinium triiodide)、Me₄NI₅、Et₄NI₇、Me₄NI₉、Me₄PBr₃、Me₄PI₃、Me₄PBr₂、Me₄PICl₂、Et₄PI₃、Bu₄PI₃、Ph₄PI₃、Ph₄PBr₃、Ph₄PBr₂などの1種または2種以上が挙げられるが、これらのみ限定されるものではない。
- 10 本発明の製造法は、水素原子を有する有機化合物1モルに対し、IF₅を0.2モルから20モル、好ましくは0.3モルから5モル、さらに好ましくは0.4モルから2モル用い、添加物を有機化合物に対し0.1~10倍モル用い、-70℃~200℃、好ましくは-20℃~100℃の温度で反応させることにより、行われる。
- 15 反応溶媒は使用してもしなくてもよいが、好ましくは使用される。反応溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、フルオロトリクロロメタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、2-クロロ-1,2-ジブromo-1,1,2-トリフルオロエタン、1,2-ジブromoヘキサフルオロプロパン、1,2-ジブromo
- 20 テトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロテトラクロロエタン、1,2-ジフルオロテトラクロロエタン、ヘプタフルオロ-2,3,3-トリクロロブタン、1,1,1,3-テトラクロロテトラフルオロプロパン、1,1,1-トリクロロペンタフルオロプロパン、1,1,1-トリクロロトリフルオロエタン、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのハロゲン化脂肪族溶媒、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸
- 25 プロピル、プロピオン酸メチル、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボナートなどのエステル溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ニトロベンゼンなどの芳香族溶媒、ジエチルエーテル、ジブropylエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF

)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、水、ニトロメタン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、テトラメチルウレア、1, 3-ジメチルプロピレンウレア、ヘキサメチルフォスフォルアミド (HMPA) などが挙げられ、単独もしくは任意の2種以上の混合物として用いられる。

有機化合物と IF_5 または酸または塩基または塩または添加物の添加順序はあまり間を置かない限り、任意でよい。

反応後の後処理については、過剰に酸化された有機化合物を還元するため、または過剰に残った IF_5 または IF_5 由来の酸化力のある化合物を還元するため、無機、有機の様々な還元剤を添加してもよい。

還元剤としては、亜鉛末、スズ、塩化スズ、鉄、アルミニウム、チオ硫酸ナトリウム、ブチルチンヒドライド、ソジウムボロヒドライド、リチウムアルミニウムヒドライドなどが挙げられるが、還元性のある化合物であれば何でもよい。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳しく説明するため実施例及び比較例を挙げるが、本発明は之等に限定されない。

実施例

以下の表1~6に示す条件下で、 IF_5 を用い原料となる各種の水素原子を有する有機化合物をフッ素化した。結果を表1~6に示す。

なお、反応方法A, B, C, D, D', E, F, G, H, I, Jの反応条件を以下に示す。

方法A

PFA製 (15 ml) 容器に $IF_5/Et_3N \cdot 3HF$ (1:1 モル比) 溶液 (1.2 mmol) と反応溶媒 (4 ml) を入れ、室温で攪拌しながら基質 (1.0 mmol) を加え、所定温度で、所定時間反応を行った。反応終了後、反応混合液を重炭酸ナトリウム水溶液で中和、10%チオ硫酸ナトリウム水溶液で還元し、生成物をエーテルで抽出し、カラムクロマトにより単離・精製した。生成物の分析はNMR, IR, MSにより行い、反応収率は基質に対する生成物の単離収率により求めた。以下の方法B~方法Eお

よび方法H～Jによる反応後の処理および分析は方法Aと同様に行った。

方法B

- PFA製 (15 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液 (1.2 mmol) と反応溶媒 (2 ml) を入れ、室温で攪拌しながら反応溶媒 (2 ml) に溶解した基質 (1.0 mmol) を加え、所定温度、所定時間反応を行った。

方法C

PFA製 (15 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液 (1.2 mmol) と反応溶媒 (2 ml) を入れ、 -78°C で攪拌しながら反応溶媒 (2 ml) に溶解した基質 (1.0 mmol) を加えた後、室温で所定時間反応を行った。

10 方法D

PFA製 (100 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液 (1.2 mmol) と溶媒 (20 ml) を入れ、室温で攪拌しながら反応溶媒 (20 ml) に溶解した基質 (1.0 mmol) を滴下装置により1時間で加え、1時間攪拌を行った。

方法D'

- 15 上記方法Dの反応後、水洗した有機層に3規定HCl水溶液を20ml加えて過剰量のZn粉末で攪拌 (室温、1時間) した。固体をろ過した後、単離精製した。

なお、表1～6の方法における「*」は、 $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液の代わりに、 IF_5 (1.2 mmol) / CH_2Cl_2 (0.46g) 溶液を用いたことを示す。

- また、表における*2は $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液の代わりに $\text{IF}_5/\text{Et}_4\text{NF}$ (1:1 モル比) を用いたことを示し、*3は $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液の代わりに $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-5\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液を用いたことを示す。

方法E

- 25 PFA製 (20 ml) 容器に IF_5 (1.2 mmol) と溶媒 (4 ml) を入れ、室温で攪拌しながら Et_3N (1.2 mmol) を滴下した。5分後に基質 (1.0 mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。反応溶液に内部標準として2-フルオロニトロベンゼン (1.0 mmol) を加えた後、反応溶液の一部を抜き取り、重アセトニトリルで希釈し、 ^{19}F -NMRによりフッ素化体の収率を求めた。

方法F

- PFA製 (100 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1.2 mmol)と溶媒 (10 ml) を入れ、40℃加熱下、基質(1.0 mmol)の溶媒10 ml溶液を加え、40℃下30分間攪拌した。放冷後、反応溶液に内部標準としてフルオロベンゼン(1.0 mmol)を加えた後、反応溶液の一部を抜き取り、重アセトニトリルで希釈し、 ^{19}F -NMRによりフッ素化体の収率を求めた。

方法G

- PFA製 (100 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1.5 mmol)とヨウ素(3.0 mmol)と溶媒 (30 ml) を入れ、氷冷下、溶媒10 mlに溶かした基質(1.0 mmol)を加え、氷冷下で30分、室温で30分攪拌した。放冷後、反応溶液に内部標準としてフルオロベンゼン(1.0 mmol)を加えた後、反応溶液の一部を抜き取り、重アセトニトリルで希釈し、 ^{19}F -NMRによりフッ素化体の収率を求めた。

方法H

- PFA製 (15 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液(1.2 mmol)と反応溶媒 (8 ml) を入れ、室温で攪拌しながら基質 (1.0 mmol) を加え、所定温度、所定時間反応を行った。

方法I

PFA製 (15 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液(1.2 mmol)と反応溶媒 (4 ml) を入れ、室温で攪拌しながら反応溶媒 (4 ml) に溶解した基質 (1.0 mmol) を加え、所定温度、所定時間反応を行った。

- 20 方法J

PFA製 (15 ml) 容器に $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1:1 モル比) 溶液(5.0 mmol)と反応溶媒 (4 ml) を入れ、室温で攪拌しながら基質 (1.0 mmol) を加え、所定温度、所定時間反応を行った。

- 25 なお、 $\text{IF}_5/3\text{HF}$ および $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}/3\text{HF}$ の ^{19}F -NMRシグナル (F, δ ppm) を以下に示す。

(1) $\text{IF}_5/3\text{HF}$

IF_5 (1F, 55ppm), (4F, 6.4ppm), HF (3F, -194ppm)

(2) $\text{IF}_5/\text{Et}_3\text{N}/3\text{HF}$

測定温度：25℃

δ 値-53ppmに幅広い単一ピークが1本観測された。

測定温度：-40℃

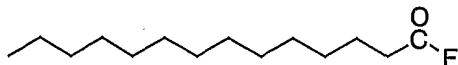
δ 値7.5ppm, -160ppmに幅広い単一ピークが2本観測された。(積分比：ほぼ1 : 1)

5 測定温度：-60℃

δ 値3ppm, -154ppm, -162ppmに幅広い単一ピークが3本観測された(積分比ほぼ2 : 1 : 1)。

IF₅/3HFおよびIF₅/Et₃N/3HFの¹⁹F-NMRシグナルの比較から、IF₅/Et₃N/3HFから形成される化合物は錯体を形成していると考えられる。

- 10 本発明で得られた化合物のスペクトルデータを以下に示す。なお、スペクトルデータを示していない化合物については、本実施例において得られたスペクトルデータと公知のスペクトルデータとを比較することにより生成化合物が得られていることを確認している。



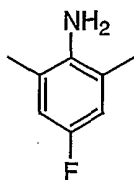
15 Tetradecanoyl fluoride:

¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.88 (3H, t, J=6.7 Hz), 1.25-1.32 (20H, m), 1.64-1.71 (2H, m), 2.50 (2H, t, J=7.3 Hz);

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ 44.8 (s);

IR (neat, cm⁻¹) 2925, 2854, 1845, 1467, 1081.

20

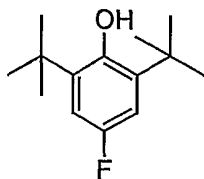


4-Fluoro-2,6-dimethyl-phenylamine:

¹H-NMR (CDCl₃) δ 2.16 (6H, s), 3.42 (2H, bs), 6.67 (2H, d, J=9.2 Hz);

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -128.3 (1F, t, J=9.2).

25



2,6-Di-tert-butyl-4-fluoro-phenol :

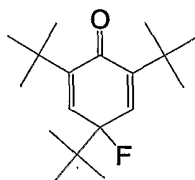
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.42 (18H, s); 4.94 (1H, s); 6.87 (2H, d, $J=10.2$ Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ : -124.7 (1F, t, $J=10.2$);

IR (neat, cm^{-1}): 3642; 2961; 1599; 1428; 1236; 1149; 964; 867; 776;

5 MS m/z : 224 (M^+); 209 (M^+-Me); 57;

HRMS Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OF}$: m/z 224.1576. Found: m/z 224.1571.



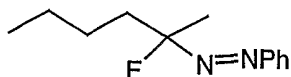
2,4,6-Tri-tert-butyl-4-fluoro-cyclohexa-2,5-dienone :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.99 (9H, s), 1.24 (18H, s), 6.63 (2H, d, $J=10.5$ Hz)

10 ;

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -96.6 (1F, t, $J=10.3$ Hz) ;

IR (KBr, cm^{-1}) 2958, 2873, 1734, 1670, 1138, 1650, 1461, 1364, 1272, 1123, 1073, 965.

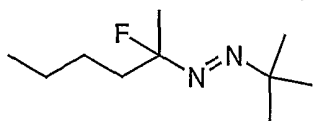


15 (1-Fluoro-1-methyl-pentyl)-phenyl-diazene :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.90 (3H, t, $J=7.1$ Hz), 1.30-1.55 (4H, m), 1.57 (3H, d, $J=20.0$ Hz), 1.68-1.13 (2H, m), 7.47-7.50 (3H, m), 7.74-7.78 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -130.1--129.2 (1F, m);

IR (neat, cm^{-1}) 2957, 1526, 1455, 1141, 765, 689.

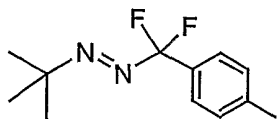


tert-Butyl-(1-fluoro-1-methyl-pentyl)-diazene :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.89 (3H, t, $J=7.1$ Hz), 1.22 (9H, s), 1.23-1.35 (4H, m), 1.39 (3H, d, $J=20.0$ Hz), 1.68-1.88 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -130.9--131.2 (1F, m);

5 IR (neat, cm^{-1}) 2965, 1457, 1364, 1230, 1149, 905.

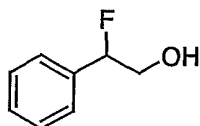


tert-Butyl-(difluoro-p-tolyl-methyl)-diazene :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.24 (9H, s), 2.37 (3H, s), 7.22 (2H, d, $J=8.1$ Hz), 7.44 (2H, d, $J=8.1$ Hz);

10 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -91.1 (2F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 2978, 1809, 1614, 1364, 1288, 1150, 1103, 1039, 1002, 819.

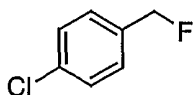


2-Fluoro-2-phenyl-ethanol :

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.97 (1H, s), 3.77-3.99 (2H, m), 5.57 (1H, ddd, $J=48.8$, $J=7.8$, $J=2.9$ Hz), 7.34-7.42 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -171.1--171.5 (1F, $J=48.8$, $J=29.9$, $J=19.9$ Hz);

IR (KBr, cm^{-1}) 3376, 3030, 2872, 1495, 1454, 1133, 756, 700.

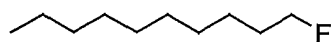


1-Chloro-4-fluoromethyl-benzene:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.31 (2H, d, $J=47.6$ Hz), 7.31 (2H, d, $J=8.3$ Hz), 7.37 (2H, d, $J=8.3$ Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -208.02 (1F, t, $J=47.6$ Hz);

5 IR (neat, cm^{-1}) 1601, 1493, 1410, 1376, 1215, 1091, 985, 840, 804.

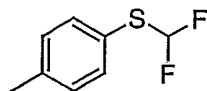


1-Fluoro-decane :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (3H, t, $J=6.8$ Hz), 1.27-1.40 (14H, m), 1.64-1.74 (2H, m), 4.43 (2H, dt, $J=47.6$, $J=6.1$ Hz);

10 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -208.02 (1F, tt, $J=47.6$, $J=25.0$ Hz);

IR (neat, cm^{-1}) 2985, 2926, 2856, 1467, 1389, 1046, 1010, 722.

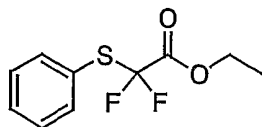


1-Difluoromethylsulfanyl-4-methyl-benzene :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 2.37 (3H, s), 6.78 (1H, t, $J=57.3$ Hz), 7.19 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.46 (2H, d, $J=8.0$ Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -92.23 (2F, d, $J=57.3$ Hz);

IR (neat, cm^{-1}) 2924, 1597, 1494, 1454, 1320, 1296, 1068, 1020, 818, 796.

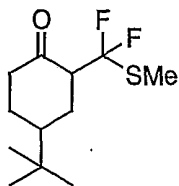


Difluoro-phenylsulfanyl-acetic acid ethyl ester :

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.26 (3H, t, $J=7.3$ Hz), 4.25, (2H, q, $J=7.3$ Hz), 7.32-7.75 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -82.77 (2F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 2986, 1766, 1474, 1442, 1372, 1296, 1107, 978, 753, 690.

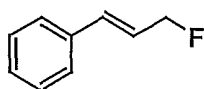


4-tert-Butyl-2-(difluoro-methylsulfonyl-methyl)-cyclohexanone :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.93 (9H, s), 1.25-3.50 (10H, m) ;

5 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -81.56--74.28 (2F, m) ;

IR (neat, cm^{-1}) 2961, 1714, 1440, 1368, 1330, 1175, 1030, 972.

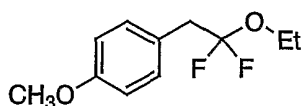


(3-Fluoro-propenyl)-benzene:

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.03 (2H, ddd, $J=1.2$, $J=6.1$, $J=46.8$), 6.32-6.42 (1H, m), 6.70 (1H, dd, $J=5.1$, $J=15.9$) 7.27-7.42 (5H, m) ;

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -211.09 (1F, ddt, $J=5.1$, $J=12.2$, $J=46.8$ Hz) ;

IR (neat, cm^{-1}) 3027, 2930, 1726, 1495, 1450, 1377, 1114, 967, 746, 692.

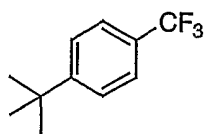


1-(2-Ethoxy-2,2-difluoro-ethyl)-4-methoxy-benzene:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.22 (3H, t, $J=7.2$ Hz), 3.17 (2H, t, $J=11.0$ Hz), 3.80 (3H, s), 3.89 (2H, q, $J=7.1$ Hz), 6.85 (2H, $J=8.8$ Hz), 7.21 (2H, $J=8.8$ Hz) ;

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -74.94 (2F, t, $J=11.0$ Hz) ;

IR (neat, cm^{-1}) 2987, 2838, 1615, 1517, 1347, 1351, 1247, 1179, 1036, 823

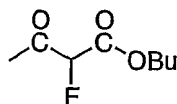


1-tert-Butyl-4-trifluoromethyl-benzene:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.34 (9H, s), 7.49 (2H, d, $J=8.6$ Hz), 7.55 (2H, d, $J=8.6$ Hz);

5 $^1\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -62.90 (3F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 2968, 1617, 1328, 1166, 1115, 1070, 1015, 840, 706.

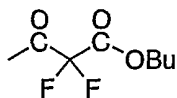


1-Fluoro-3-oxo-butanoic acid butyl ester:

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.95 (3H, t, $J=7.3$ Hz), 1.36-1.42 (2H, m), 1.66-1.69 (2H, m), 2.35 (3H, t, $J=4.2$ Hz), 5.22 (2H, d, $J=49.6$ Hz);

$^1\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -193.66 (1F, dq, $J=49.3$ Hz, $J=4.3$ Hz);

IR (neat, cm^{-1}) 2964, 2876, 1748, 1735, 1466, 1362, 1261, 1164, 1109, 964

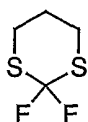


15 2,2-Difluoro-3-oxo-butanoic acid butyl ester:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.95 (3H, t, $J=7.5$ Hz), 1.37-1.44 (2H, m), 1.66-1.73 (2H, m), 2.42 (3H, t, $J=1.6$ Hz), 4.32 (2H, t, $J=6.7$ Hz);

$^1\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -114.18 (2F, q, $J=1.6$);

IR (neat, cm^{-1}) 2964, 2876, 1759, 1465, 1362, 1312, 1134, 1056.



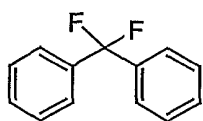
2,2-Difluoro-[1,3]dithiane :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 2.07-2.15 (2H, m), 3.13-3.17 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -63.95 (2F, s);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 23.43, 29.98, 130.77 (t, $J_{\text{C-F}}=301.1$ Hz);

5 IR (neat, cm^{-1}) 2926, 1677, 1422, 1282, 1081, 998, 921, 873, 811.



Difluoro-diphenyl-methane:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.39-7.52 (10H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -89.40 (2F, s);

10 IR (neat, cm^{-1}) 3067, 1453, 1273, 1223, 1026, 956, 771, 696, 647 ;

MS m/z : 204 (M^+); 127, 77 ;

HRMS: Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2$: m/z 204.0751. Found: m/z 204.0755.



Difluoro-(4-methylphenyl)-phenyl-methane:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 2.37 (3H, s), 7.19-7.51 (9H, m);

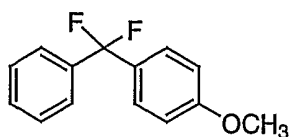
$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -88.78 (2F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 3068, 2927, 2867, 1450, 1276, 1235, 1046, 958, 619, 582

;

MS m/z : 218 (M^+) 141, 65 ;

20 HRMS: Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2$: m/z 218.0907. Found: m/z 218.0913.



Difluoro-(4-methoxyphenyl)-phenyl-methane:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 2.80 (3H, s), 6.89–7.51 (9H, m);

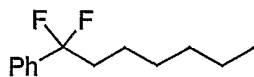
$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -87.41 (2F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 3061, 2969, 2936, 2838, 1616, 1514, 1452, 1277, 1224, 10

56, 957, 616, 588;

MS m/z : 234 (M^+); 212, 135, 77;

HRMS: Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}$: m/z 234.0856. Found: m/z 234.0856.



(1,1-Difluoro-heptyl)-benzene:

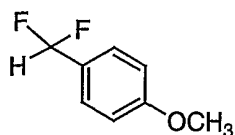
10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.86 (3H, t, $J=6.8$ Hz), 1.26–1.33 (6H, m), 1.37–1.44 (2H, m), 2.05–2.17 (2H, m), 7.40–7.45 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -89.40 (2F, t, $J=16.5$);

IR (neat, cm^{-1}) 2932, 2859, 1452, 1327, 1168, 1018, 966, 763, 698;

MS m/z : 212 (M^+); 192, 169, 135, 127, 122, 91, 77;

15 HRMS: Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_2$: m/z 212.1377. Found: m/z 212.1374.



1-Difluoromethyl-4-methoxy-benzene:

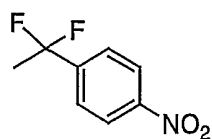
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.77 (3H, s), 6.32 (1H, t, 56Hz), 6.87–7.38 (4H, d, 9Hz);

20 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -108.82 (1H, d, 57Hz);

IR (neat, cm^{-1}) 3011, 2966, 2842, 1617, 1520, 1308, 1176, 1069, 839;

MS m/z : 158 (M^+); 139, 127, 115, 108, 95, 77;

HRMS; Calc. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_2\text{O}$: m/z 158.0543. Found: m/z 158.0549.



1-(1,1-Difluoro-ethyl)-4-nitro-benzene:

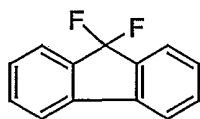
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.96 (3H, t, 18Hz), 7.69-8.31 (4H, q, 18Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -89.71-(-89.56) (2F, q, 18Hz);

5 IR (neat, cm^{-1}) 3122, 3089, 3010, 2927, 2862, 1937, 1798, 1612, 634, 476 ;

MS m/z : 187 (M^+), 172, 141, 101, 91 ;

HRMS; Calc. for $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}_2$: m/z 187.0445. Found: m/z 187.0449.



10 9,9-Difluoro-9H-fluorene:

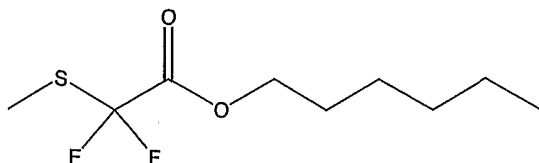
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.32-7.63 (8H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -112.14 (2F, s);

IR (neat, cm^{-1}) 1610, 1492, 1453, 1261, 1209, 1165, 939, 653, 585, 423 ;

MS m/z : 202 (M^+); 183, 152, 101, 92, 76 ;

15 HRMS: Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2$: m/z 202.0594. Found: m/z 202.0594.



Difluoro-methylsulfanyl-acetic acid hexyl ester :

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 0.90 (t, 3H, $J=6.8\text{Hz}$), 1.25-1.42 (m, 6H), 1.69-1.76 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 4.30 (t, 2H, $J=6.6\text{Hz}$) ;

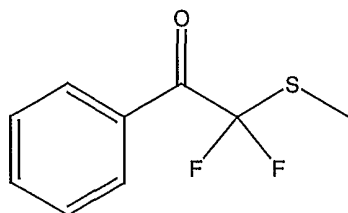
20 $^{19}\text{F-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) : δ -86.25 (s, 2F) ;

IR (neat, cm^{-1}) : 2961.16, 2935.13, 2860.88, 1769.37, 1293.04, 1123.33,

1000.87 ;

MS m/z: 226 (M⁺), 142, 129, 97, 85, 43 ;

HRMS; Calc. for C₁₃H₈F₂: m/z 226.0839. Found: m/z 226.0846.



5 2,2-Difluoro-2-methylsulfonyl-1-phenyl-ethanone:

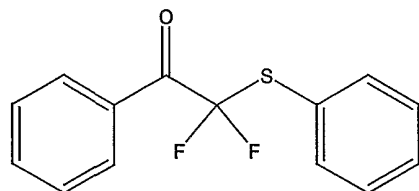
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 2.37 (s, 3H), 7.49-8.15 (m, 5H) ;

¹⁹F-NMR (90MHz, CDCl₃) : δ -82.29 (s, 2F) ;

IR (neat, cm⁻¹) : 1704, 1598, 1449, 1270, 1133, 1063, 1004 ;

MS m/z: 202 (M⁺), 105, 77, 51.

10 HRMS ; Calc. for C₁₃H₈F₂: m/z 202.0264. Found: m/z 202.0266.



2,2-Difluoro-1-phenyl-2-phenylsulfonyl-ethanone:

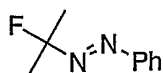
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 7.37-8.14 (m, 10H) ;

¹⁹F-NMR (90MHz, CDCl₃) : δ -77.78 (s, 2F) ;

15 IR (neat, cm⁻¹) : 1704, 1598, 1449, 1272, 1132, 986, 852, 750, 712, 688 ;

MS m/z: 264 (M⁺), 105, 77, 51 ;

HRMS ; Calc. for C₁₃H₈F₂: m/z 264.0420 m/z 264.0426.



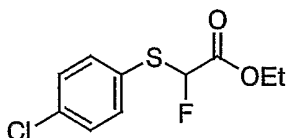
(1-Fluoro-1-methyl-ethyl)-phenyl-diazene:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.60 (6H, d, $J=19.8$ Hz), 7.47 (3H, m), 7.77 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -120.96 (1F, septet, $J=19.8$ Hz);

IR (neat, cm^{-1}) 2292, 1526, 1455, 1366, 1178, 1145, 908, 756, 689.

5



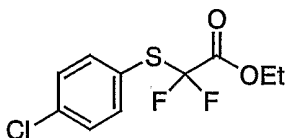
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.21 (t, 3H, $J=7.1$ Hz), 4.16 (q, 2H, $J=7.2$ Hz),

6.03 (d, 1H, $J=51.7$ Hz), 7.34 (d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J=8.5$ Hz)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -159.40 (d, 2F, $J=51.7$ Hz)

10 MS : 248(M⁺), 175, 108, 75

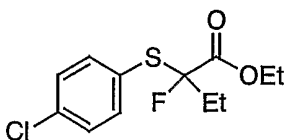
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{FSCl}$, Measured Mass 248.0093, Calculated Mass 248.0074



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.30 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 4.29 (q, 2H, $J=7.2$ Hz),

15 7.38 (d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.55 (d, 2H, $J=8.5$ Hz)

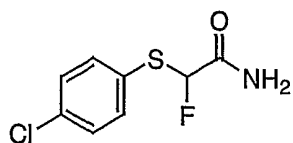
$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -82.66 (s, 1F)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.06 (t, 3H, $J=7.3$ Hz), 1.10 (t, 3H, $J=7.1$ Hz

20), 2.10-2.36 (m, 2H), 3.97-4.08 (m, 2H), 7.31 (d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.48 (d, 2H, $J=8.5$ Hz)

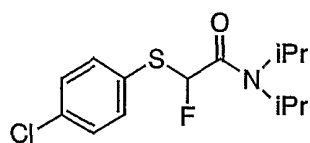
$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -138.53- -138.43 (m, 1F)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 5.58 (bs, 1H), 6.03 (bs, 1H), 6.07 (d, 1H, $J=52.7\text{Hz}$), 7.35 (d, 2H, $J=8.3\text{Hz}$), 7.53 (d, 2H, $J=8.3\text{Hz}$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -155.46 (d, 1F, $J=52.7\text{Hz}$)

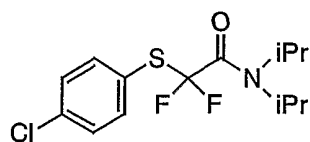
5



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.24 (d, 3H, $J=6.3\text{Hz}$), 1.25 (d, 3H, $J=6.3\text{Hz}$), 1.35 (d, 3H, $J=6.8\text{Hz}$), 1.42 (d, 3H, $J=6.8\text{Hz}$), 3.42-3.49 (m, 1H), 4.16-4.22 (m, 1H), 6.16 (d, 1H, $J=55.9\text{Hz}$), 7.33 (d, 2H, $J=8.3\text{Hz}$), 7.50 (d, 2H, $J=8.3\text{Hz}$)

10

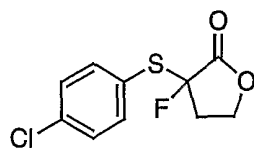
$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -152.36 (d, 1F, $J=55.9\text{Hz}$)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.22 (d, 6H, $J=6.59\text{Hz}$), 1.43 (d, 6H, $J=6.83\text{Hz}$), 3.47-3.55 (m, 1H), 4.40-4.46 (m, 1H), 7.37 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.56 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$)

15

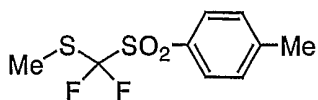
$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -73.46 (s, 2F)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 2.55-2.60 (m, 1H), 2.74-2.86 (m, 1H), 4.32-4.45 (m, 2H), 7.36 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.51 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$)

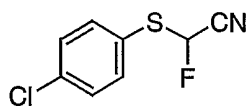
20

^{19}F -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ -135.76 (d, 1H, $J=15.9\text{Hz}$)



^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ 2.49 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.42 (d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$), 7.88 (d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$)

^{19}F -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ -83.83 (s, 2H)

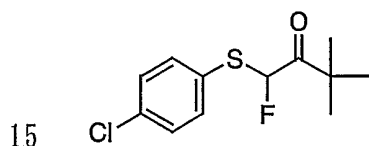


^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ 6.18 (d, 1H, $J=48.8\text{Hz}$), 7.43 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.57 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$)

^{19}F -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ -153.90 (d, 1H, $J=48.8\text{Hz}$)

MS : 201 (M⁺), 143, 63

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NFSCl}$, Measured Mass 200.9798, Calculated Mass 200.9815

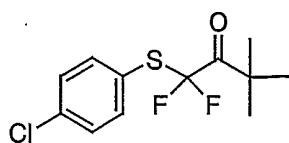


^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ 1.24 (s, 9H), 6.29 (d, 1H, $J=54.2\text{Hz}$), 7.34 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.48 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$)

^{19}F -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ -157.40 (d, 1F, $J=54.2\text{Hz}$)

MS : 260 (M⁺), 175, 108, 57

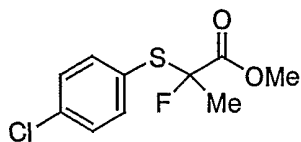
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OFSCl}$, Measured Mass 260.0421, Calculated Mass 260.0438



^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) : δ 1.29 (s, 9H), 7.37 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.53 (d,

2H, $J=8.5\text{Hz}$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -77.61 (s, 2F)



5 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 1.91 (d, 3H, $J=18.3\text{Hz}$), 3.60 (s, 3H), 7.33 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$), 7.47 (d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ -127.24 (q, 1F, $J=18.3\text{Hz}$)

表 1

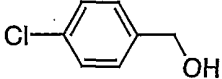
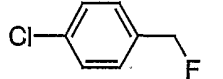
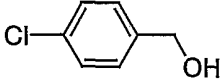
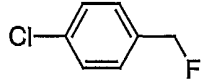
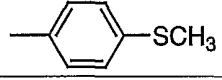
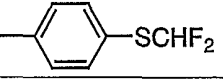
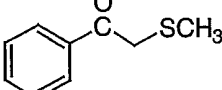
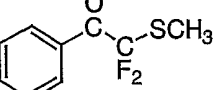
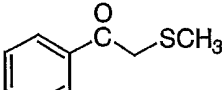
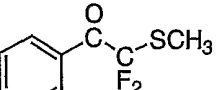
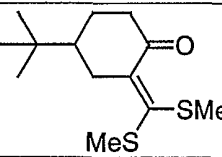
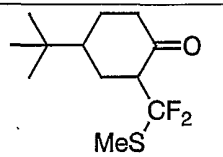
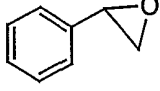
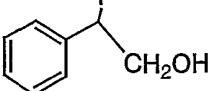
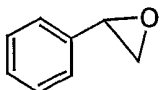
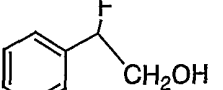
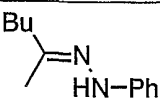
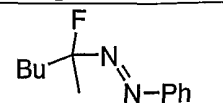
実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率 (%)
1	$nC_{13}H_{27}-COOH$	r.t.	12	CH_2Cl_2	A	$nC_{13}H_{27}-COF$	75
2	$nC_{13}H_{27}-COOH$	125	12	無溶媒	A	$nC_{13}H_{27}-COF$	65
3	$nC_{10}H_{21}-OH$	80	48	ヘタン	A	$nC_{10}H_{21}-F$	32
4		r.t.	1	CH_2Cl_2	A		83
5		r.t.	1	CH_2Cl_2	A*		6
6		100	1	ヘタン	A		50
7		74	1	ヘタン	A		82
8		70	1	ヘタン	A*		51
9	$Ph-S-CH_2-COOEt$	63	4	Hexane	A	$Ph-S-CF_2-COOEt$	59
10	$Ph-S-CH_2-COPh$	63	4	Hexane	A	$Ph-S-CF_2-COPh$	45
11		r.t.	3	Hexane	A		60
12		r.t.	5	CH_2Cl_2	B		75
13		r.t.	5	CH_2Cl_2	B*		62
14	$PhCOPh$	100	12	無溶媒	A	$PhCF_2Ph$	23
15	$(Ph)_2C=NNH_2$	r.t.	1	EtOAc	D	$PhCF_2Ph$	70
16	$(Me)_2C=N-NHP h$	r.t.	0.5	EtOAc	C	$(Me)_2CF-N=NP h$	51
17		r.t.	0.5	EtOAc	C		80

表 2

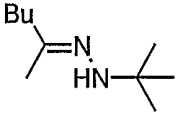
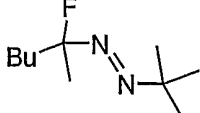
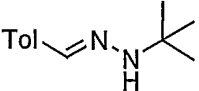
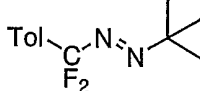
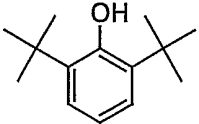
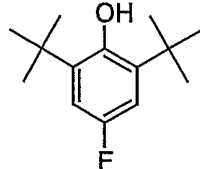
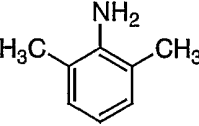
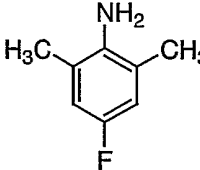
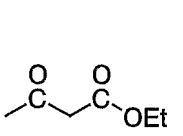
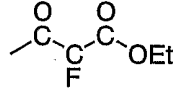
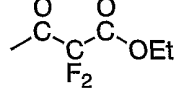
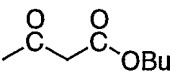
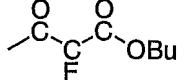
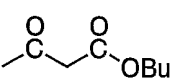
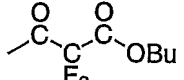
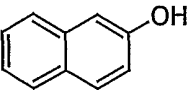
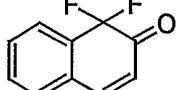
実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率(%)
18		r.t.	0.5	EtOAc	C		52
19		r.t.	1	CH ₂ Cl ₂	D		45
20	PhNHNH ₂	r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A	PhF, PhI	PhF(30)) PhI(40)
21		r.t.	4	CH ₂ Cl ₂	D'		50
22		r.t.	4	CH ₂ Cl ₂	D'		27
23		r.t.	3	CH ₂ Cl ₂	E		11
							6
24		40	1	CH ₂ Cl ₂	A		71
25		60	24	ヘキサン	A		25
26	PhCH=CHCH ₂ OH	r.t.	1	ヘキサン	D	PhCH=CHCH ₂ F PhCHF-CH=CH ₂	45 22
27		40	0.5	(CH ₂ Cl) ₂	F		35
		0 r.t.	0.5 0.5	CH ₂ Cl ₂	G		56

表 3

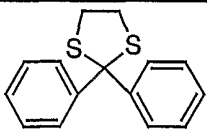
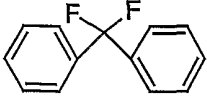
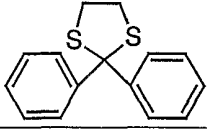
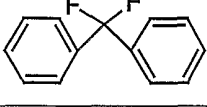
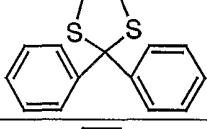
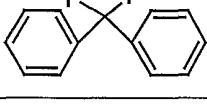
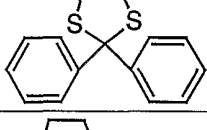
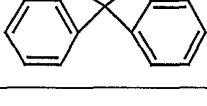
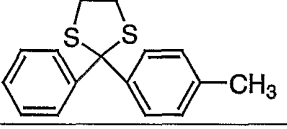
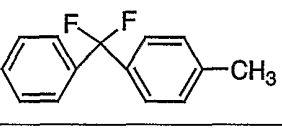
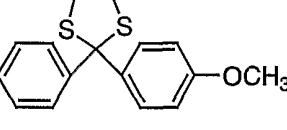
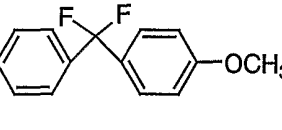
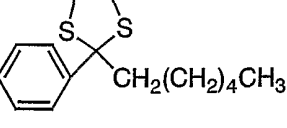
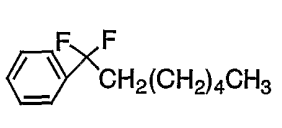
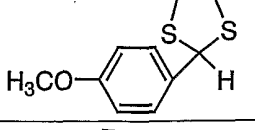
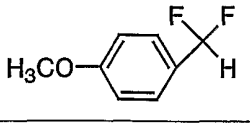
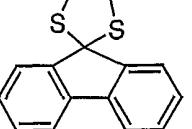
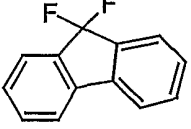
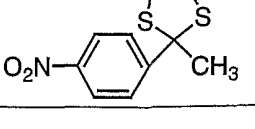
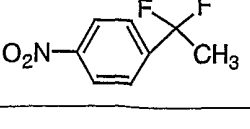
実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率 (%)
28		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		91
29		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A* ²		56
30		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A*		64
31		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A* ³		62
32		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		99
33		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		87
34		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		64
35		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		58
36		r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	A		96
37		r.t.	2	AcOEt	J		30

表 4


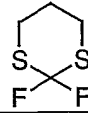
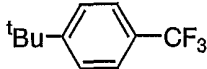
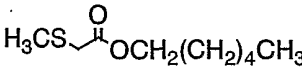
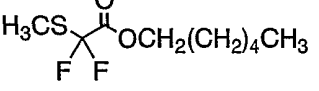
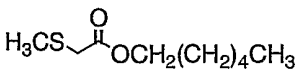
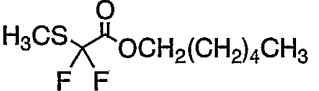
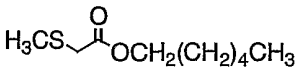
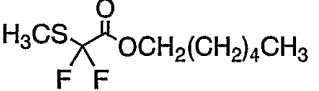
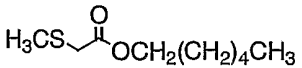
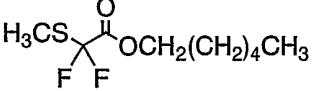
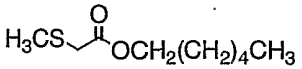
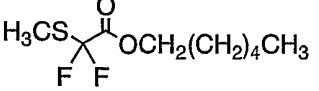
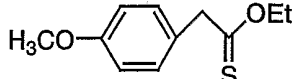
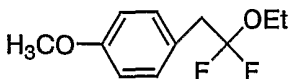
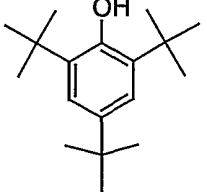
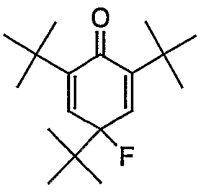

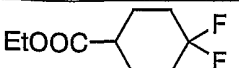
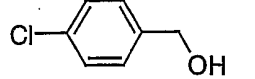
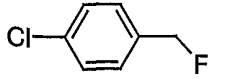
実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率 (%)
38		r.t.	2.5	AcOEt	H		51
39	$\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\text{-S}_2\text{-CH}_2 \right)_2$	r.t.	0.5	CH ₂ Cl ₂	I		91
40		r.t.	12 6	ヘタン	A		78
41		40	48	ヘタン	A		73
42		60	7	ヘタン	A		81
43		40	32	CHCl ₃	A		68
44		r.t.	6	ヘタン	A*		59
45	PhCSPh	r.t.	1	CH ₂ Cl ₂	I	PhCF ₂ Ph	72
46		r.t.	2.5	AcOEt	H		97
47		r.t.	1	CH ₂ Cl ₂	A ²		60
48		r.t.	1	CH ₂ Cl ₂	A		13
49		r.t.	0.5	ヘキサン	A ²		47

表 5

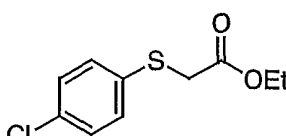
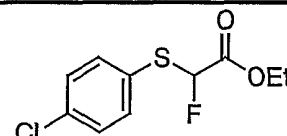
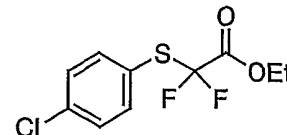
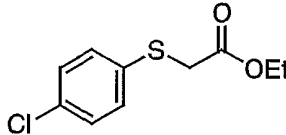
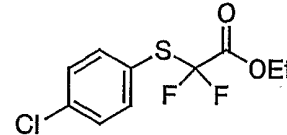
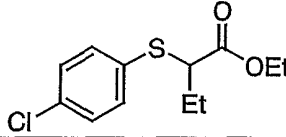
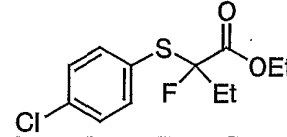
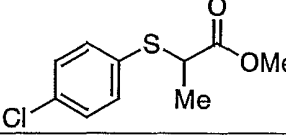
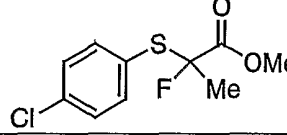
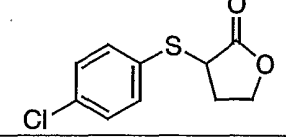
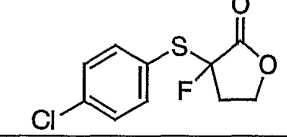
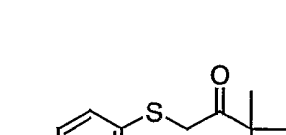
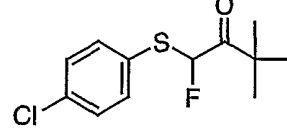
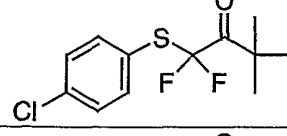
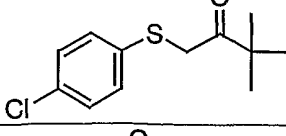
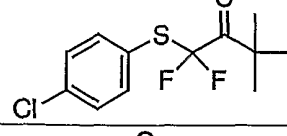
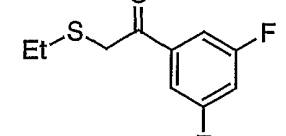
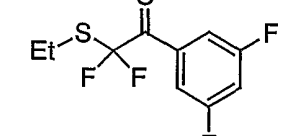
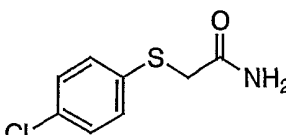
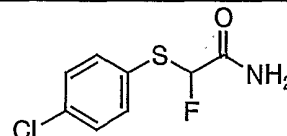
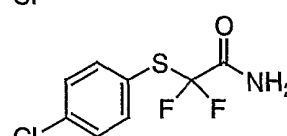
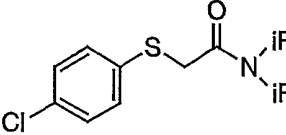
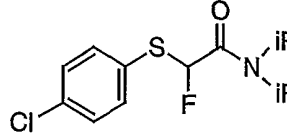
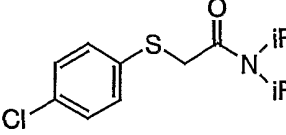
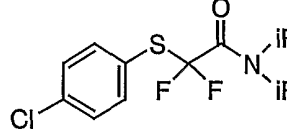
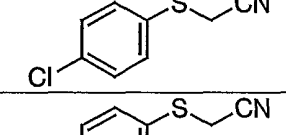
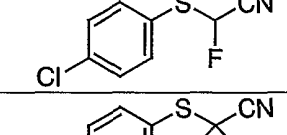
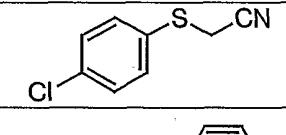
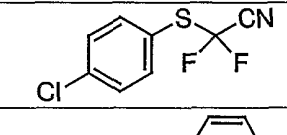
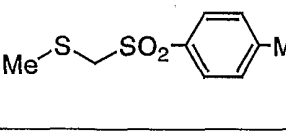
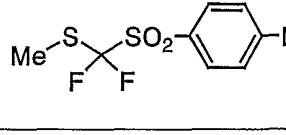
実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率 (%)
50		40	8	n-ヘキサン	A		75
							15
51		80	72	n-ヘプタン	A		58
52		40	36	n-ヘキサン	A		82
53		40	9	n-ヘキサン	A		89
54		40	4	n-ヘキサン	A		65
55		40	2	n-ヘキサン	A		91
							4
56		80	72	n-ヘプタン	A		84
57		40	6	n-ヘプタン	A		79

表 6

実施例	原料	温度 ℃	時間 (h)	溶媒	方法	生成物	収率 (%)
58		40	4	ヘキサン	A		71
							7
59		40	5	ヘキサン	A		88
60		80	96	ヘプタン	A		83
61		40	5	ヘキサン	A		82
62		80	90	ヘプタン	A		76
63		60	24	ヘキサン	A		88

上記表1～6において、T o lはトルイル基($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$)を示し、P hはフェニル基を示し、E tはエチル基を示し、M eはメチル基を示し。B uはブチル基を示し、A cはアセチル基を示し、i P rはイソプロピル基を示す。

上記のように、本発明によれば、水素原子を有する各種有機化合物をフッ素化
5 し、対応するフッ素化合物を得ることができる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、爆発性のない沸点100.5℃、融点9.4℃の扱い易い液体
10 であり、工業的に用いることができる IF_5 を用いて、水素原子を有する各種有機化合物をフッ素化し、対応するフッ素化合物を得ることができる。

請求の範囲

1. 水素原子を有する有機化合物を、 IF_5 の存在下に反応させてフッ素化することを特徴とするフッ素化有機化合物の製造法。
2. 水素原子を有する有機化合物を IF_5 およびHFの存在下に反応させてフッ素化することを特徴とする請求項1に記載のフッ素化有機化合物の製造法。
3. IF_5 、HF、および、有機塩基及び／又は常温溶融塩の存在下に反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の製造法。
4. IF_5 および常温溶融塩の存在下に反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の製造法。
- 10 5. フッ素化反応が、臭素またはヨウ素のフッ素置換反応、二重結合もしくは三重結合へのフッ化ヨウ素（IF）の付加反応を含まない、請求項1に記載の製造法。
6. IF_5 及び、酸、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下にフッ素化反応を行う請求項5に記載の製造法。
- 15 7. IF_5 及び、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下にフッ素化反応を行う請求項5に記載の製造法。
8. IF_5 、HF、および、有機塩基及び／又は常温溶融塩を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。
9. IF_5 および常温溶融塩を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。
- 20 10. IF_5 及び、酸、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。
11. IF_5 及び、塩基、塩及び添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。
- 25 12. IF_5 、HFおよびトリエチルアミンから形成される、水素原子を有する有機化合物のフッ素化試薬。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (See extra sheet.)		
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) (See extra sheet.)		
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 practicable, search terms used) CA (STN), WPI (DIALOG)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LEWE, T. et al., "Eigenschaften und Reaktionen von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(III)- und Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(V)-Verbindungen", Z. anorg. allg. Chem., 623, (1997) pages 122 to 128	1
X	FROHN, H. J. et al., "Beiträge zur Chemie des Iodpentafluorids Teil IV. IF ₅ ein Selektives Oxidatives Fluorierungsmittel für Organophosphor(III)-Verbindungen", Journal of Fluorine Chemistry, 34, (1986), pages 73 to 82	1
X	FROHN, H. J. et al., "Beiträge zur Chemie des Iodpentafluoridsteil V. IF ₅ als Oxidatives Fluorierungsmittel für Element-Organika des Arsens, Antimons und Bismuts: Selektivität und Methodische Grenzen", Journal of Fluorine Chemistry, 34, (1986), pages 129 to 145	1
A	US 3283020 A (E.I. du Pont de Nemours and Company), 01 November, 1966 (01.11.66) (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August, 2001 (20.08.01)		Date of mailing of the international search report 04 September, 2001 (04.09.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3406214 A (FMC Corporation), 15 October, 1968 (15.10.68), & BE 667889 A & NL 6510088 A & GB 1112864 A & DE 1443534 A & CH 469645 A	1-12
A	JP 58-203924 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 28 November, 1983 (28.11.83) (Family: none)	1-12
A	JP 59-51225 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 March, 1984 (24.03.84) (Family: none)	1-12
A	JP 58-192838 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November, 1983 (10.11.83) (Family: none)	1-12
A	JP 58-192837 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November, 1983 (10.11.83) (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05017

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ C07B39/00, C07C17/16, C07C22/08, C07C19/08, C07C319/20, C07C323/02, C07C323/22, C07C323/51, C07C29/64, C07C33/20, C07C17/18, C07C17/361, C07C25/02, C07C37/62, C07C39/24, C07C45/30, C07C49/687, C07C41/22, C07C43/225, C07C23/18, C07C17/093, C07C323/24, C07C323/65, C07C51/60, C07C55/36, C07C67/307, C07C69/716, C07C69/75, C07C245/06, C07C245/04, C07C209/74, C07C211/52, C07C201/12, C07C205/12, C07D307/32, C07D339/08

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ C07B39/00, C07C17/16, C07C22/08, C07C19/08, C07C319/20, C07C323/02, C07C323/22, C07C323/51, C07C29/64, C07C33/20, C07C17/18, C07C17/361, C07C25/02, C07C37/62, C07C39/24, C07C45/30, C07C49/687, C07C41/22, C07C43/225, C07C23/18, C07C17/093, C07C323/24, C07C323/65, C07C51/60, C07C55/36, C07C67/307, C07C69/716, C07C69/75, C07C245/06, C07C245/04, C07C209/74, C07C211/52, C07C201/12, C07C205/12, C07D307/32, C07D339/08

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ C07B39/00, C07C17/16, C07C22/08, C07C19/08, C07C319/20, C07C323/02, C07C323/22, C07C323/51, C07C29/64, C07C33/20, C07C17/18, C07C17/361, C07C25/02, C07C37/62, C07C39/24, C07C45/30, C07C49/687, C07C41/22, C07C43/225, C07C23/18, C07C17/093, C07C323/24, C07C323/65, C07C51/60,</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ C07B39/00, C07C17/16, C07C22/08, C07C19/08, C07C319/20, C07C323/02, C07C323/22, C07C323/51, C07C29/64, C07C33/20, C07C17/18, C07C17/361, C07C25/02, C07C37/62, C07C39/24, C07C45/30, C07C49/687, C07C41/22, C07C43/225, C07C23/18, C07C17/093, C07C323/24, C07C323/65, C07C51/60,</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>										
<p>国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CA (STN), WPI (DIALOG)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>LEWE, T. et al. Eigenschaften und Reaktionen von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(III)- und Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(V)-Verbindungen, Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997) pp122-128</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>FROHN, H. J. et al. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS TEIL IV. IF₅ EIN SELEKTIVES OXIDATIVES FLUORIERUNGSMITTEL FÜR ORGANOPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN, Journal of Fluorine Chemistry, 34 (1986) pp73-82</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	LEWE, T. et al. Eigenschaften und Reaktionen von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(III)- und Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(V)-Verbindungen, Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997) pp122-128	1	X	FROHN, H. J. et al. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS TEIL IV. IF ₅ EIN SELEKTIVES OXIDATIVES FLUORIERUNGSMITTEL FÜR ORGANOPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN, Journal of Fluorine Chemistry, 34 (1986) pp73-82	1
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	LEWE, T. et al. Eigenschaften und Reaktionen von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(III)- und Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(V)-Verbindungen, Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997) pp122-128	1								
X	FROHN, H. J. et al. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS TEIL IV. IF ₅ EIN SELEKTIVES OXIDATIVES FLUORIERUNGSMITTEL FÜR ORGANOPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN, Journal of Fluorine Chemistry, 34 (1986) pp73-82	1								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.08.01</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.09.01</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>守安 智</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	FROHN, H. J. et al., BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS TEIL V. IF_5 ALS OXIDATIVES FLUORIERUNGSMITTEL FÜR ELEMENT- ORGANIKA DES ARSENS, ANTIMONS UND BISMUTS: SELEKTIVITÄT UND METHODISCHE GRENZEN, Journal of Fluorine Chemistry, 34 (1986) pp129-145	1
A	US 3283020 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 1 Nov. 1966 (01.11.66) (ファミリーなし)	1-12
A	US 3406214 A (FMC Corporation), 15 Oct. 1968 (15.10.68) & BE 667889 A & NL 6510088 A & GB 1112864 A & DE 1443534 A & CH 469645 A	1-12
A	JP 58-203924 A (関東電化工業株式会社) 28.11月.1983 (28.11.83) (ファミリーなし)	1-12
A	JP 59-51225 A (ダイキン工業株式会社) 24.3月.1984 (24.03.84) (ファミリーなし)	1-12
A	JP 58-192838 A (ダイキン工業株式会社) 10.11月.1983 (10.11.83) (ファミリーなし)	1-12
A	JP 58-192837 A (ダイキン工業株式会社) 10.11月.1983 (10.11.83) (ファミリーなし)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））の続き

C07C55/36, C07C67/307, C07C69/716, C07C69/75, C07C245/06, C07C245/04, C07C209/74,
C07C211/52, C07C201/12, C07C205/12, C07D307/32, C07D339/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））の続き

C07C55/36, C07C67/307, C07C69/716, C07C69/75, C07C245/06, C07C245/04, C07C209/74,
C07C211/52, C07C201/12, C07C205/12, C07D307/32, C07D339/08