(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113811521 B
(45)授权公告日 2024.07.09

(21)申请号 202080034665.8
(22)申请日 2020.05.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113811521 A
(43)申请公布日 2021.12.17
(30)优先权数据
2019-090051 2019.05.10 JP
2019-152109 2019.08.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/018688 2020.05.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/230725 JA 2020.11.19
(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号
专利权人 国立大学法人佐贺大学
(72)发明人 东昌弘 岸川洋介 北村二雄
(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 王刚 龚敏
(51)Int.Cl.
C07B 39/00(2006.01)
C07C 17/02(2006.01)
C07C 19/16(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)
C07C 22/08(2006.01)
C07C 23/10(2006.01)
C07C 29/62(2006.01)
C07C 31/36(2006.01)
C07C 67/307(2006.01)
C07C 69/63(2006.01)
C07C 69/65(2006.01)
(56)对比文件
JP 2002363110 A,2002.12.18
JP 2002363111 A,2002.12.18
JP S5268109 A,1977.06.06
US 3140320 A,1964.07.07
US 3830857 A,1974.08.20
审查员 王宝庆

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

氟化碘化有机化合物的制造方法

(57)摘要

本发明所要解决的技术问题在于,提供一种氟化碘化有机化合物的新的制造方法。所述技术问题通过一种氟化碘化有机化合物的制造方法来解决,所述制造方法包括:使式(1)所示的化合物与氟源、碘源和氧化剂或自由基引发剂反应,对双键或三键加成氟和碘的步骤:


(1)

(式中,R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子或有机基团,或者可以与相邻的2个碳原子一起形成环,n是1或2)。

CN 113811521 B

1.一种式(1)所示的化合物的氟和碘加成物的制造方法：



（1）

式(1)中，

R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、或有机基团，或者R^1和R^2与相邻的2个碳原子一起形成环或不形成环，

n是1或2，

标记：≡是双键或三键，其中，

当所述标记是三键时，n是1，

当所述标记是双键时，n是2，

2个R^1彼此相同或不同，

2个R^2彼此相同或不同，或者

2个R^1或2个R^2与各自相邻的碳原子一起形成环或不形成环；

所述制造方法包括：使所述式(1)所示的化合物与以下的化合物(A)～(C)发生反应，对所述双键或三键加成氟和碘的步骤，该步骤的温度在0～40℃的范围内：

(A)选自氟化氢、氢氟酸盐和氟化物盐中的至少一种氟源，

(B)选自碘和碘化物盐中的至少一种碘源，以及

(C)选自氧化剂和自由基引发剂中的至少一种化合物；

所述化合物(C)是选自过氧化物和金属氧化物中的至少一种，其中：

所述过氧化物是选自下述化合物中的至少一种：

过氧化氢，

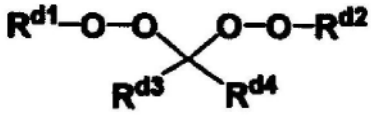
过硼酸、过碳酸、过磷酸、过硫酸、高锰酸、以及它们的盐；

式：R^aCOOOM所示的化合物，式中，R^a是具有或不具有1个以上取代基的烃基，M是氢原子或金属原子，

式：R^bOOM所示的化合物，式中，R^b是具有或不具有1个以上取代基的烃基，M是氢原子或金属原子，

式：R^{c1}OOR^{c2}所示的化合物，式中，R^{c1}和R^{c2}独立地是具有或不具有1个以上取代基的烃基、或R^{c3}-CO-，其中，R^{c3}是具有或不具有1个以上取代基的烃基，和

下式所示的化合物：



式中，R^{d1}～R^{d4}独立地是具有或不具有1个以上取代基的烃基，其中，R^{d3}和R^{d4}与相邻的碳原子一起形成环或不形成环；

所述金属氧化物为选自铬酸、重铬酸、氧化钨、氧化钌、氧化锑和氧化铥中的至少一种。

2.根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述氟源是选自氟化氢、氢氟酸胺盐和碱金属氟化物盐中的至少一种。

3.根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述氟源的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～1000摩尔的范围内。

4.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述碘源是选自碘和碱金属碘化物盐中的至少一种。

5.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述碘源的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～10摩尔的范围内。

6.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述化合物(C)是过氧化物。

7.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述化合物(C)是选自过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硼酸钠、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钌、氧化锑和氧化锇中的至少一种。

8.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述化合物(C)的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～10摩尔的范围内。

9.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述反应在溶剂的存在下进行。

10.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述溶剂是选自脂肪族烃、芳香族烃、卤代烃、醚、酯、腈和水中的至少一种。

11.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述溶剂是选自脂肪族烃、卤代烃、醚和水中的至少一种。

12.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述反应在不存在IF_5的条件下进行。

13.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述反应在室温下在1～36小时的范围内进行。

14.根据权利要求1～13中任一项所述的制造方法,其中,R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、具有或不具有1个以上取代基的烷基、具有或不具有1个以上取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上取代基的羧基、具有或不具有1个以上取代基的环烷基、具有或不具有1个以上取代基的芳基、或具有或不具有1个以上取代基的芳烷基,或者R^1和R^2与相邻的2个碳原子一起形成环或不形成环。

15.根据权利要求14所述的制造方法,其中,所述烷基、烷氧基、环烷基、芳基或芳烷基的取代基是选自卤代基、羟基、烷氧基、羧基、烷基羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰基中的至少一种,所述羧基的取代基是选自卤代基和烷基中的至少一种。

氟化碘化有机化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及氟化碘化有机化合物的制造方法。

背景技术

[0002] 氟化碘化有机化合物是作为功能性材料、医药农药化合物、电子材料等各种化学产品、其中间体等极为重要的化合物。

[0003] 作为氟化碘化有机化合物的制造方法,例如专利文献1中,提出了对有机化合物的碳-碳双键在IF_5、碘和有机碱的存在下、在较强的酸性条件下加成氟和碘的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-363110号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 专利文献1的氟源IF_5昂贵,在生产成本的方面存在改善的余地。

[0009] 本公开的目的在于,提供一种氟化碘化有机化合物的新的制造方法。

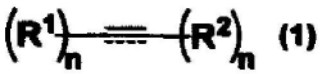
[0010] 用于解决技术问题的手段

[0011] 本公开包括下述方面。

[0012] 项1.

[0013] 一种制造式(1)所示的化合物的氟和碘加成物的方法:

[0014] [化1]

[0015]  (1)

[0016] (式中,

[0017] R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子或有机基团,或者可以与相邻的2个碳原子一起形成环,

[0018] n是1或2,

[0019] 标记:

[0020] [化2]

[0021] 

[0022] 是双键或三键;

[0023] 其中

[0024] 所述标记是三键时,n是1,

[0025] 所述标记是双键时,n是2,

[0026] 2个R^1可以彼此相同或不同,

[0027] 2个R^2可以彼此相同或不同,或者

[0028] 2个R^1或2个R^2各自也可以与相邻的碳原子一起形成环。),

[0029] 所述方法包括以下步骤:使所述式(1)所示的化合物与

[0030] (A)选自氟化氢、氢氟酸盐和氟化物盐中的至少一种氟源、

[0031] (B)选自碘和碘化物盐中的至少一种碘源、以及

[0032] (C)选自氧化剂和自由基引发剂中的至少一种化合物

[0033] 反应,对所述双键或三键加成氟和碘。

[0034] 项2.

[0035] 根据项1所述的制造方法,其中,所述氟源是选自氟化氢、氟化氢胺盐和碱金属氟化物盐中的至少一种。

[0036] 项3.

[0037] 根据项1或2所述的制造方法,其中,所述氟源的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～1000摩尔的范围内。

[0038] 项4.

[0039] 根据项1～3中任一项所述的制造方法,其中,所述碘源为选自碘和碱金属碘化物盐中的至少一种。

[0040] 项5.

[0041] 根据项1～4中任一项所述的制造方法,其中,所述碘源的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～10摩尔的范围内。

[0042] 项6.

[0043] 根据项1～5中任一项所述的制造方法,其中,所述化合物(C)为选自过氧化物、金属氧化物、偶氮化合物、锍盐和碘鎓盐中的至少一种。

[0044] 项7.

[0045] 根据项1～6中任一项所述的制造方法,其中,所述化合物(C)为过氧化物。

[0046] 项8.

[0047] 根据项7所述的制造方法,其中,所述过氧化物是选自

[0048] 过氧化氢;

[0049] 过硼酸、过碳酸、过磷酸、过硫酸、高氯酸、高锰酸、它们的盐;

[0050] 式:R^aCOOOM所示的化合物

[0051] (式中,

[0052] R^a是可具有1个以上取代基的烃基,和

[0053] M是氢原子或金属原子。);

[0054] 式:R^bOOM所示的化合物

[0055] (式中,

[0056] R^b是可具有1个以上取代基的烃基,和

[0057] M是氢原子或金属原子。);

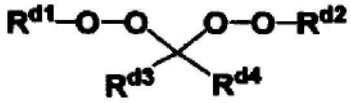
[0058] 式:$R^{c1}OOR^{c2}$所示的化合物

[0059] (式中,

[0060] R^{c1}和R^{c2}独立地是可具有1个以上取代基的烃基、或R^{c3}-CO-,R^{c3}是可具有1个以上取代基的烃基。);和

[0061] 式：

[0062] [化3]

[0063] 

[0064] 所示的化合物(式中，

[0065] R^{d1}～R^{d4}独立地是可具有1个以上取代基的烃基，R^{d3}和R^{d4}可以与相邻的碳原子一起形成环。)中的至少一种。

[0066] 项9.

[0067] 根据项1～6中任一项所述的制造方法，其中，所述化合物(C)是选自过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硼酸钠、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钌、氧化锑、氧化锇和三氧化硫中的至少一种。

[0068] 项10.

[0069] 根据项1～9中任一项所述的制造方法，其中，所述化合物(C)的使用量相对于所述式(1)所示的化合物1摩尔为0.1～10摩尔的范围内。

[0070] 项11.

[0071] 根据项1～10中任一项所述的制造方法，其中，所述反应在溶剂的存在下进行。

[0072] 项12.

[0073] 根据项11所述的制造方法，其中，所述溶剂是选自脂肪族烃、芳香族烃、卤代烃、醚、酯、腈和水中的至少一种。

[0074] 项13.

[0075] 根据项11或12所述的制造方法，其中，所述溶剂是选自脂肪族烃、卤代烃、醚和水中的至少一种。

[0076] 项14.

[0077] 根据项1～13中任一项所述的制造方法，其中，所述反应在不存在IF_5的条件下进行。

[0078] 项15.

[0079] 根据项1～14中任一项所述的制造方法，其中，所述反应在室温下在1～36小时的范围内进行。

[0080] 项16.

[0081] 根据项1～15中任一项所述的制造方法，其中，R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的环烷基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基，或者R^1和R^2可以与相邻的2个碳原子一起形成环。

[0082] 项17.

[0083] 根据项16所述的制造方法，其中，所述烷基、烷氧基、环烷基、芳基、或芳烷基的取代基是选自卤代基、羟基、烷氧基、羧基、烷基羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰基中的至少一种，所述羧基的取代基是选自卤代基和烷基中的至少一种。

[0084] 发明的效果

[0085] 根据本公开,提供一种氟化碘化有机化合物的新的制造方法。

具体实施方式

[0086] 本公开的前述概要不意图记载本公开的各种所公开的实施方式或全部特征。

[0087] 本公开的后述说明更具体地例示实例的实施方式。

[0088] 本公开在多个位置通过例示提供了指引,且该例示可以在各种各样的组合中使用。

[0089] 在各种情况下,例示的组能够起到非排他性和代表性的组的作用。

[0090] 本说明书中引用的全部出版物、专利和专利申请直接通过引用而并入本说明书中。

[0091] [术语]

[0092] 本说明书中的标记和简称在没有特别限定的情况下,可以按照本说明书的上下文,被理解为本公开所属技术领域中通常使用的含义。

[0093] 本说明书中,语句“含有”意图包括语句“本质上由……形成”和语句“由……组成”而使用。

[0094] 在没有特别限定的情况下,本说明书中记载的步骤、处理或操作可以在室温下实施。

[0095] 本说明书中,室温可以是指10~40℃的范围内的温度。

[0096] 本说明书中,表述“C_{n}-C_{m}”(在此,n和m各自为数)如本领域技术人员通常理解那样,表示碳原子数为n以上且m以下。

[0097] 本说明书中,语句“式(N)所示的化合物”(在此,N为数)可以被称为化合物(N)。

[0098] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“卤素原子”的例子可以包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0099] 本说明书中,“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团。

[0100] 该“有机基团”的例子可以包括:

[0101] 可具有1个以上取代基的烷基、

[0102] 可具有1个以上取代基的烯基、

[0103] 可具有1个以上取代基的炔基、

[0104] 可具有1个以上取代基的环烷基、

[0105] 可具有1个以上取代基的环烯基、

[0106] 可具有1个以上取代基的环二烯基、

[0107] 可具有1个以上取代基的芳基、

[0108] 可具有1个以上取代基的芳烷基、

[0109] 可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基、

[0110] 可具有1个以上取代基的杂芳基、

[0111] 氰基、

[0112] 醛基、

[0113] 羧基、

[0114] R^rO-、

[0115] R^rCO-、

[0116] R^rCOO-、

[0117] R^rSO_2-、

[0118] R^rOCO-、和

[0119] R^rOSO_2-

[0120] (这些式中,R^r独立地是

[0121] 可具有1个以上取代基的烷基、

[0122] 可具有1个以上取代基的烯基、

[0123] 可具有1个以上取代基的炔基、

[0124] 可具有1个以上取代基的环烷基、

[0125] 可具有1个以上取代基的环烯基、

[0126] 可具有1个以上取代基的环二烯基、

[0127] 可具有1个以上取代基的芳基、

[0128] 可具有1个以上取代基的芳烷基、

[0129] 可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基、或

[0130] 可具有1个以上取代基的杂芳基)。

[0131] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“烃基”的例子可以包括烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基和作为它们的组合的基团。

[0132] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“烷基”的例子可以包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基等直链状或支链状的C1-16烷基(例如:C1-C14烷基、C1-C12烷基)。

[0133] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“烯基”的例子可以包括乙烯基、1-丙烯-1-基、2-丙烯-1-基、异丙烯基、2-丁烯-1-基、4-戊烯-1-基和5-己烯-1-基等直链状或支链状的C2-C10烯基。

[0134] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“炔基”的例子可以包括乙炔基、1-丙炔-1-基、2-丙炔-1-基、4-戊炔-1-基、5-己炔-1-基等直链状或支链状的C2-C10炔基。

[0135] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环烷基”的例子可以包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等C3-C7环烷基。

[0136] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环烯基”的例子可以包括环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环庚烯基等C3-C7环烯基。

[0137] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环二烯基”的例子可以包括环丁二烯基、环戊二烯基、环己二烯基、环庚二烯基、环辛二烯基、环壬二烯基、环癸二烯基等C4-C10环二烯基。

[0138] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”可以是单环型、2环型、3环型、或4环型。

[0139] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”可以是C6-C18芳基。

[0140] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”的例子可以包括苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基和2-蒽基。

[0141] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳烷基”的例子可以包括苯甲基、苯乙基、二苯基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基、2-联苯基甲基、3-联苯基甲基和4-联苯基甲基。

[0142] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是单环型、2环型、3环型、或4环型。

[0143] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是例如作为成环原子,除了碳原子之外还含有选自氧原子、硫原子和氮原子中的1～4个杂原子的非芳香族杂环基。

[0144] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是饱和或不饱和的。

[0145] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”的例子可以包括四氢呋喃基、恶唑烷基、咪唑啉基(例子:1-咪唑啉基、2-咪唑啉基、4-咪唑啉基)、氮杂环丙烷基(例子:1-氮杂环丙烷基、2-氮杂环丙烷基)、氮杂环丁烷基(例子:1-氮杂环丁烷基、2-氮杂环丁烷基)、吡咯烷基(例子:1-吡咯烷基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基)、哌啶基(例子:1-哌啶基、2-哌啶基、3-哌啶基)、氮杂环庚烷基(例子:1-氮杂环庚烷基、2-氮杂环庚烷基、3-氮杂环庚烷基、4-氮杂环庚烷基)、氮杂环辛烷基(例子:1-氮杂环辛烷基、2-氮杂环辛烷基、3-氮杂环辛烷基、4-氮杂环辛烷基)、哌嗪基(例子:1,4-哌嗪-1-基、1,4-哌嗪-2-基)、二氮杂环庚三烯基(例子:1,4-二氮杂环庚三烯-1-基、1,4-二氮杂环庚三烯-2-基、1,4-二氮杂环庚三烯-5-基、1,4-二氮杂环庚三烯-6-基)、二氮杂环辛烷基(例子:1,4-二氮杂环辛烷-1-基、1,4-二氮杂环辛烷-2-基、1,4-二氮杂环辛烷-5-基、1,4-二氮杂环辛烷-6-基、1,5-二氮杂环辛烷-1-基、1,5-二氮杂环辛烷-2-基、1,5-二氮杂环辛烷-3-基)、四氢吡喃基(例子:四氢吡喃-4-基)、吗啉基(例子:4-吗啉基)、硫代吗啉基(例子:4-硫代吗啉基)、2-恶唑烷基、二氢呋喃基、二氢吡喃基和二氢喹啉基等。

[0146] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“杂芳基”的例子可以包括单环型芳香族杂环基(例子:5或6元的单环型芳香族杂环基)和芳香族稠合杂环基(例子:5～18元的芳香族稠合杂环基)。

[0147] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“5或6元的单环型芳香族杂环基”的例子可以包括吡咯基(例子:1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基)、呋喃基(例子:2-呋喃基、3-呋喃基)、噻吩基(例子:2-噻吩基、3-噻吩基)、吡唑基(例子:1-吡唑基、3-吡唑基、4-吡唑基)、咪唑基(例子:1-咪唑基、2-咪唑基、4-咪唑基)、异恶唑基(例子:3-异恶唑基、4-异恶唑基、5-异恶唑基)、恶唑基(例子:2-恶唑基、4-恶唑基、5-恶唑基)、异噻唑基(例子:3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基)、噻唑基(例子:2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基)、三唑基(例子:1,2,3-三唑-4-基、1,2,4-三唑-3-基)、恶二唑基(例子:1,2,4-恶二唑-3-基、1,2,4-恶二唑-5-基)、噻二唑基(例子:1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基)、四唑基、吡啶基(例子:2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基)、哒嗪基(例子:3-哒嗪基、4-哒嗪基)、嘧啶基(例子:2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基)、吡嗪基等。

[0148] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“5～18元的芳香族稠合杂环基”的例子可以包括异吲哚基(例子:1-异吲哚基、2-异吲哚基、3-异吲哚基、4-异吲哚基、5-异吲哚基、6-异吲哚基、7-异吲哚基)、吲哚基(例子:1-吲哚基、2-吲哚基、3-吲哚基、4-吲哚基、5-吲哚

基、6-吲哚基、7-吲哚基)、苯并[b]呋喃基(例子:2-苯并[b]呋喃基、3-苯并[b]呋喃基、4-苯并[b]呋喃基、5-苯并[b]呋喃基、6-苯并[b]呋喃基、7-苯并[b]呋喃基)、苯并[c]呋喃基(例子:1-苯并[c]呋喃基、4-苯并[c]呋喃基、5-苯并[c]呋喃基)、苯并[b]噻吩基、(例子:2-苯并[b]噻吩基、3-苯并[b]噻吩基、4-苯并[b]噻吩基、5-苯并[b]噻吩基、6-苯并[b]噻吩基、7-苯并[b]噻吩基)、苯并[c]噻吩基(例子:1-苯并[c]噻吩基、4-苯并[c]噻吩基、5-苯并[c]噻吩基)、吲唑基(例子:1-吲唑基、2-吲唑基、3-吲唑基、4-吲唑基、5-吲唑基、6-吲唑基、7-吲唑基)、苯并咪唑基(例子:1-苯并咪唑基、2-苯并咪唑基、4-苯并咪唑基、5-苯并咪唑基)、1,2-苯并异恶唑基(例子:1,2-苯并异恶唑-3-基、1,2-苯并异恶唑-4-基、1,2-苯并异恶唑-5-基、1,2-苯并异恶唑-6-基、1,2-苯并异恶唑-7-基)、苯并恶唑基(例子:2-苯并恶唑基、4-苯并恶唑基、5-苯并恶唑基、6-苯并恶唑基、7-苯并恶唑基)、1,2-苯并异噻唑基(例子:1,2-苯并异噻唑-3-基、1,2-苯并异噻唑-4-基、1,2-苯并异噻唑-5-基、1,2-苯并异噻唑-6-基、1,2-苯并异噻唑-7-基)、苯并噻唑基(例子:2-苯并噻唑基、4-苯并噻唑基、5-苯并噻唑基、6-苯并噻唑基、7-苯并噻唑基)、异喹啉基(例子:1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基)、喹啉基(例子:2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、8-喹啉基)、噌啉基(例子:3-噌啉基、4-噌啉基、5-噌啉基、6-噌啉基、7-噌啉基、8-噌啉基)、酞嗪基(例子:1-酞嗪基、4-酞嗪基、5-酞嗪基、6-酞嗪基、7-酞嗪基、8-酞嗪基)、喹唑啉基(例子:2-喹唑啉基、4-喹唑啉基、5-喹唑啉基、6-喹唑啉基、7-喹唑啉基、8-喹唑啉基)、喹喔啉基(例子:2-喹喔啉基、3-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、7-喹喔啉基、8-喹喔啉基)、吡唑并[1,5-a]吡啶基(例子:吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基、吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基、吡唑并[1,5-a]吡啶-4-基、吡唑并[1,5-a]吡啶-5-基、吡唑并[1,5-a]吡啶-6-基、吡唑并[1,5-a]吡啶-7-基)、咪唑并[1,2-a]吡啶基(例子:咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-3-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-5-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-6-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-7-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-8-基)等。

[0149] 本说明书中,“$R^r O$-”的例子可以包括烷氧基(例子:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等C1-C10烷氧基)、环烷氧基(例子:环戊氧基、环己氧基等C3-C7环烷氧基)、芳氧基(例子:苯氧基、萘氧基等C6-C18芳氧基)和芳烷氧基(例子:苯甲氧基、苯乙氧基等C7-C19芳烷氧基)。

[0150] 本说明书中,“$R^r CO$-”的例子可以包括烷基羰基[例子:乙酰基、丙酰基、丁酰基等(C1-C10烷基)羰基]、环烷基羰基[例子:环戊基甲酰基、环己基甲酰基等(C3-C7环烷基)羰基]、芳基羰基[例子:苯甲酰基、萘甲酰基等(C6-C18芳基)羰基]和芳烷基羰基[例子:苯甲基羰基、苯乙基羰基等(C7-C19芳烷基)羰基]。

[0151] 本说明书中,“$R^r COO$-”的例子可以包括烷基羰氧基[例子:乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基等(C1-C10烷基)羰氧基]、环烷基羰氧基[例子:环戊基甲酰氧基、环己基甲酰氧基等(C3-C7环烷基)羰氧基]、芳基羰氧基[例子:苯甲酰氧基、萘甲酰氧基等(C6-C18芳基)羰氧基]和芳烷基羰氧基[例子:苯甲基羰氧基、苯乙基羰氧基等(C7-C19芳烷基)羰氧基]。

[0152] 本说明书中,“$R^r SO_2$-”的例子可以包括烷基磺酰基(例子:甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基等C1-C10烷基磺酰基)、环烷基磺酰基(例子:环戊基磺酰基、环己基磺酰基等C4-C8环烷基磺酰基)、芳基磺酰基(例子:苯基磺酰基、萘基磺酰基等C6-C18芳基磺酰基)和芳烷基磺酰基(例子:苯甲基磺酰基、苯乙基磺酰基等C7-C19芳烷基磺酰基)。

[0153] 本说明书中,“R^rOCO-”的例子可以包括烷氧基羰基[例子:甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基等(C1-C10烷氧基)羰基]、环烷氧基羰基[例子:环戊氧基羰基、环己氧基羰基等(C3-C7环烷氧基)羰基]、芳氧基羰基[例子:苯氧基羰基、萘氧基羰基等(C6-C18芳氧基)羰基]和芳烷氧基羰基[例子:苯甲氧基羰基、苯乙氧基羰基等(C7-C19芳烷氧基)羰基]。

[0154] 本说明书中,“R^rOSO_2-”的例子可以包括烷氧基磺酰基(例子:甲氧基磺酰基、乙氧基磺酰基、丙氧基磺酰基等C1-C10烷氧基磺酰基)、环烷氧基磺酰基(例子:环戊氧基磺酰基、环己氧基磺酰基等C3-C7环烷氧基磺酰基)、芳氧基磺酰基(例子:苯氧基磺酰基、萘氧基磺酰基等C6-C18芳氧基磺酰基)和芳烷氧基磺酰基(例子:苯甲氧基磺酰基、苯乙氧基磺酰基等C7-C19芳烷氧基磺酰基)。

[0155] 本说明书中,

[0156] “可具有1个以上取代基的烃基”、

[0157] “可具有1个以上取代基的烷基”、

[0158] “可具有1个以上取代基的烯基”、

[0159] “可具有1个以上取代基的炔基”、

[0160] “可具有1个以上取代基的环烷基”、

[0161] “可具有1个以上取代基的环烯基”、

[0162] “可具有1个以上取代基的环二烯基”、

[0163] “可具有1个以上取代基的芳基”、

[0164] “可具有1个以上取代基的芳烷基”、

[0165] “可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基”、和

[0166] “可具有1个以上取代基的杂芳基”

[0167] 中的“取代基”的例子可以分别包括卤代基、硝基、氰基、氧代基、硫代基、羧基、磺酰基、氨基磺酰基、氨基亚磺酰基、氨硫基、R^rO-、R^rCO-、R^rCOO-、R^rSO_2-、R^rOCO-和R^rOSO_2-(这些式中,R^r与前述为相同含义)。

[0168] 该取代基之中,“卤代基”的例子可以包括氟代基、氯代基、溴代基和碘代基。

[0169] 该取代基的数量可以是1个至能够取代的最大个数的范围内(例子:1个、2个、3个、4个、5个、6个)。

[0170] [化合物(1)的氟和碘加成物的制造方法]

[0171] 本公开的制造方法包括:使化合物(1)与氟源(A)、碘源(B)和化合物(C)反应,对化合物(1)的双键或三键加成氟和碘的步骤。

[0172] 反应底物:化合物(1)

[0173] 在化合物(1)中,

[0174] 优选地,R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的环烷基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基;更优选地,R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基;进一步优选地,R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、或可具有1个以上取代基的芳基。

[0175] 化合物(1)中,优选为下述中任一种情形:

[0176] R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子(特别是氟原子)、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、或可具有1个以上取代基的羧基,或者

[0177] R^1和R^2独立地是氢原子、卤素原子(特别是氟原子)、或可具有1个以上取代基的芳基。

[0178] 在R^1和R^2为烷基、烷氧基、环烷基、芳基、或芳烷基的情况下,其上可取代的取代基的适合的例子包括卤代基、羟基、烷氧基、羧基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、以及它们的组合。

[0179] 在R^1和R^2为羧基的情况下,其上可取代的取代基的适合的例子包括卤代基、烷基、以及它们的组合。

[0180] 所述可具有1个以上取代基的烷基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们的组合作为取代基的烷基(例子:三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基等全氟烷基;全氟(烷氧基烷基);$-CF_2OCF_2CF_2COOH$等$-(CF_2)_{p1}-O-(CF_2)_{p2}-COOH$(式中,p1和p2独立地是1以上的整数))。

[0181] 所述可具有1个以上取代基的烷氧基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们的组合作为取代基的烷氧基(例子:三氟甲氧基、全氟乙氧基、全氟丙氧基、全氟丁氧基等全氟烷氧基;全氟(烷氧基烷氧基);$-OCF_2CF_2COOH$等$-O-(CF_2)_{p3}-COOH$(式中,p3是1以上的整数))。

[0182] 所述可具有1个以上取代基的羧基包括例如R^rOCO-,作为其具体例,可以举出具有烷基作为取代基的羧基(例子:甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基)。

[0183] 此外,化合物(1)中,优选地,R^1和R^2可以与相邻的2个碳原子一起形成环。形成环的情况通常是标记为双键、且n为2的情况。

[0184] 该环的例子包括用“环烯基”例示的基团所对应的环烯烃环、以及用“非芳香族杂环基”例示的基团之中具有碳-碳双键的基团所对应的非芳香族杂环。

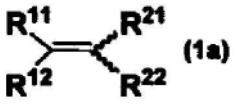
[0185] 该环可具有1个以上的取代基。

[0186] 该取代基的例子可以包括烃基、卤代基、硝基、氰基、氧代基、硫代基、羧基、磺酰基、氨基磺酰基、氨基亚磺酰基、氨硫基、R^rO-、R^rCO-、R^rCOO-、R^rSO_2-、R^rOCO-和R^rOSO_2-(这些式中,R^r与前述为相同含义)。

[0187] 该取代基的数量可以是1个至能够取代的最大个数的范围内(例子:1个、2个、3个、4个、5个、6个)。

[0188] 化合物(1)的适合的例子包括式(1a)所示的化合物和式(1b)所示的化合物:

[0189] [化4]

[0190]  (1a)

[0191] [式(1a)中,

[0192] R^{11}、R^{12}、R^{21}和R^{22}独立地是氢原子、卤素原子或有机基团,R^{11}和R^{12}、或R^{21}和R^{22}可以与相邻的碳原子一起形成环,或者R^{11}和R^{21}、R^{11}和R^{22}、R^{12}和R^{21}、或R^{12}和R^{22}可以与相邻的2个碳原子一起形成环,

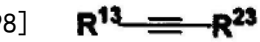
[0193] 标记:

[0194] [化5]

[0195]

[0196] 表示顺式构型或反式构型。]

[0197] [化6]

[0198] 

[0199] [式(1b)中,

[0200] R^{13}和R^{23}独立地是氢原子、卤素原子或有机基团。]。

[0201] 在化合物(1a)的一个实施方式中,

[0202] 优选地,R^{11}、R^{12}和R^{21}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的环烷基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基,且R^{22}是氢原子。更优选地,R^{11}、R^{12}和R^{21}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、或可具有1个以上取代基的芳基,且R^{22}是氢原子。

[0203] 在化合物(1a)的其他实施方式中,

[0204] 优选地,R^{11}和R^{21}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的环烷基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基,且R^{12}和R^{22}是氢原子;更优选地,R^{11}和R^{21}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基,且R^{12}和R^{22}是氢原子;进一步优选地,R^{11}和R^{21}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、或可具有1个以上取代基的芳基,且R^{12}和R^{22}是氢原子。

[0205] 在该实施方式中,优选为下述中任一种情形:

[0206] R^{11}和R^{12}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、或可具有1个以上取代基的羧基,且R^{12}和R^{22}是氢原子;或者,R^{11}和R^{12}独立地是氢原子、卤素原子、或可具有1个以上取代基的芳基,且R^{12}和R^{22}是氢原子。

[0207] 在化合物(1a)的另一个实施方式中,

[0208] 优选地,R^{11}是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、或可具有1个以上取代基的芳基,且R^{12}、R^{21}和R^{22}是氢原子;更优选地,R^{11}是氢原子、卤素原子(特别是氟原子)、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、或可具有1个以上取代基的羧基,且R^{12}、R^{21}和R^{22}是氢原子。

[0209] R^{11}、R^{12}、R^{21}和R^{22}中的取代基的适合的例子与R^{1}和R^{2}中的取代基相同。

[0210] 所述可具有1个以上取代基的烷基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们的组合作为取代基的烷基(例子:三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基等全氟烷基;全氟(烷氧基烷基);$-CF_2OCF_2CF_2COOH$等$-(CF_2)_{p1}-O-(CF_2)_{p2}-COOH$(式中,p1和p2独立地是1以上的整数))。

[0211] 所述可具有1个以上取代基的烷氧基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们

的组合作为取代基的烷氧基(例子:三氟甲氧基、全氟乙氧基、全氟丙氧基、全氟丁氧基等全氟烷氧基;全氟(烷氧基烷氧基)、-OCF_2CF_2COOH等-O-$(CF_2)_{p3}$-COOH(式中,p3是1以上的整数))。

[0212] 所述可具有1个以上取代基的羧基包括例如R^rOCO-,作为其具体例,可以举出具有烷基作为取代基的羧基(例子:甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基)。

[0213] 此外,在化合物(1a)中,优选地,R^{11}和R^{21}与相邻的2个碳原子一起形成环,且R^{12}和R^{22}是氢原子。

[0214] 该环的例子可以包括用"环烯基"例示的基团所对应的环烯烃环(例子:环己烯环等C5-C7环烯烃环)和用"非芳香族杂环基"例示的基团之中具有碳-碳双键的基团所对应的非芳香族杂环。

[0215] 该环可具有1个以上的取代基。

[0216] 该取代基的例子可以包括烃基、卤代基、硝基、氰基、氧代基、硫代基、羧基、磺酰基、氨基磺酰基、氨基亚磺酰基、氨硫基、R^rO-、R^rCO-、R^rCOO-、R^rSO_2-、R^rOCO-和R^rOSO_2-(这些式中,R^r与前述为相同含义)。

[0217] 该取代基的数量可以是1个至能够取代的最大个数的范围内(例子:1个、2个、3个、4个、5个、6个)。

[0218] 化合物(1a)的具体例包括烯烃(例子:戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯)、烯醇(例子:烯丙醇、丁烯醇、戊烯醇、己烯醇、庚烯醇、辛烯醇、壬烯醇、癸烯醇、十一碳烯醇、十二碳烯醇)、烯烃酸(例子:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、戊烯酸、己烯酸、庚烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、十一碳烯酸、十二碳烯酸)或其酯(例子:甲酯等烷基酯)、氟代烯烃(例子:偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯)、氟烷基乙烯基醚(例子:全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚等全氟烷基乙烯基醚)、芳基烯烃(例子:苯乙烯、甲基苯乙烯、芪、二苯基乙烯、三苯基乙烯、肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、烯丙基苯)和环烯烃(例子:环己烯)。

[0219] 在化合物(1b)中,

[0220] 优选地,R^{13}和R^{23}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的环烷基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基;更优选地,R^{13}和R^{23}独立地是氢原子、卤素原子、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、可具有1个以上取代基的羧基、可具有1个以上取代基的芳基、或可具有1个以上取代基的芳烷基;进一步优选地,R^{13}和R^{23}独立地是氢原子、卤素原子(特别是氟原子)、可具有1个以上取代基的烷基、可具有1个以上取代基的烷氧基、或可具有1个以上取代基的羧基。

[0221] R^{13}和R^{23}中的取代基的适合的例子与R^1和R^2中的取代基相同。

[0222] 所述可具有1个以上取代基的烷基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们的组合作为取代基的烷基(例子:三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基等全氟烷基;全氟(烷氧基烷基);-$CF_2OCF_2CF_2COOH$等-$(CF_2)_{p1}$-O-$(CF_2)_{p2}$-COOH(式中,p1和p2独立地是1以上的整数))。

[0223] 所述可具有1个以上取代基的烷氧基包括例如具有卤代基、烷氧基、羧基、或它们的组合作为取代基的烷氧基(例子:三氟甲氧基、全氟乙氧基、全氟丙氧基、全氟丁氧基等全

氟烷氧基;全氟(烷氧基烷氧基);-OCF_2CF_2COOH等-O-$(CF_2)_{p3}$-COOH(式中,p3是1以上的整数))。

[0224] 所述可具有1个以上取代基的羧基包括例如R^rOCO-,作为其具体例,可以举出具有烷基作为取代基的羧基(例子:甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基)。

[0225] 氟源(A)

[0226] 氟源(A)之中,氟化氢可以以水溶液(氢氟酸)形式使用。该水溶液可以是例如氟化氢浓度10~70重量%的水溶液。

[0227] 氟源(A)之中,氢氟酸盐的例子包括氟化氢胺盐和氟化氢铵盐。

[0228] 氟化氢胺盐中,胺可以是链状胺或环状胺。

[0229] 链状胺的例子包括脂肪族伯胺、脂肪族仲胺和脂肪族叔胺。

[0230] 脂肪族伯胺的例子包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺等C1-C6烷基胺。

[0231] 脂肪族仲胺的例子包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺等二C1-C6烷基胺。

[0232] 脂肪族叔胺的例子包括三甲胺、三乙胺、二异丙基乙基胺、三丁胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺等三C1-C6烷基胺。

[0233] 环状胺的例子包括脂肪族环状胺和芳香族环状胺。

[0234] 脂肪族环状胺的例子包括哌啶、哌嗪、吡咯烷、吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、以及1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

[0235] 芳香族环状胺的例子包括吡啶、嘧啶、吡嗪、喹啉和咪唑。

[0236] 氟化氢铵盐的例子包括氟化氢铵($NH_4F \cdot HF$)、氟化氢-四乙基氟化铵[$Et_4NF \cdot xHF$ ($x=1\sim10$)]、以及氟化氢-四丁基氟化铵[$Bu_4NF \cdot xHF$($x=1\sim10$)]。

[0237] 氢氟酸盐的适合的例子包括氟化氢胺盐,其进一步适合的例子包括氟化氢-三乙胺盐[$Et_3N \cdot xHF$($x=1\sim5$)]、氟化氢-吡啶盐[$Py \cdot xHF$($x=1\sim10$)]。

[0238] 氟源(A)之中,氟化物盐的例子包括式:M^1F_{m1}(式中,M^1是碱金属或碱土金属;m1是1或2)所示的化合物。

[0239] 关于M^1,

[0240] 适合地可以是Li、Na、K、Ca或Cs,

[0241] 更适合地可以是Na、K或Ca,以及

[0242] 进一步适合地可以是K。

[0243] 氟化物盐适合地可以是碱金属氟化物盐(M^1是碱金属、m1是1的化合物)。

[0244] 氟源(A)可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0245] 氟源(A)的使用量例如相对于化合物(1)1摩尔,可以是例如0.1~1000摩尔的范围内、优选为0.2~500摩尔的范围内、更优选为0.3~100摩尔的范围内、进一步优选为0.4~50摩尔的范围内、进一步更优选为0.5~10摩尔的范围内。

[0246] 反应后的残余成分的氟源(A)可以收集而废弃,但从制造成本的观点出发,优选回收再使用。反应后的残余成分的收集可以例如用水或碱水等洗涤。

[0247] 碘源(B)

[0248] 碘源(B)之中,碘化物盐的例子包括四烷基碘化铵、以及式:M^2I_{m2}(该式中,M^2是碱金属或碱土金属;m2是1或2)所示的化合物。

[0249] 四烷基碘化铵的例子包括四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、乙基三甲基碘化铵、四丁基碘化铵等四C1-C6烷基碘化铵。

[0250] 关于M^2,

[0251] 适合地可以是Li、Na、K、Ca或Cs,

[0252] 更适合地可以是Na、K或Ca,以及

[0253] 进一步适合地可以是K。

[0254] 碘源(B)适合地可以是选自碘和碱金属碘化物(M^2是碱金属、且m2是1的化合物)中的至少一种。

[0255] 碘源(B)可以单独使用1种,或可以组合使用2种以上。

[0256] 碘源(B)的使用量例如相对于化合物(1)1摩尔,可以是例如0.1～10摩尔的范围内、优选为0.2～9摩尔的范围内、更优选为0.3～8摩尔的范围内、进一步优选为0.4～7摩尔的范围内、进一步更优选为0.5～6摩尔的范围内。

[0257] 反应后的残余成分的碘源(B)可以收集而废弃,但从制造成本的观点出发,优选回收再使用。反应后的残余成分的收集可以例如用水或碱水等洗涤。

[0258] 化合物(C)

[0259] 化合物(C)没有特别限定,可以是例如选自

[0260] (i)过氧化物、

[0261] (ii)金属氧化物、

[0262] (iii)偶氮化合物、

[0263] (iv)锍盐、和

[0264] (v)碘鎓盐

[0265] 中的至少一种。

[0266] 过氧化物(i)可以是无机过氧化物或有机过氧化物。

[0267] 无机过氧化物的例子包括过氧化氢,以及过硼酸、过碳酸、过磷酸、过硫酸、高氯酸、高锰酸和它们的盐(例子:铵盐、钠盐、钾盐等碱金属盐)。应予说明、所述盐可以是水合物。此外,过硫酸盐中,包括过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物。

[0268] 有机过氧化物的例子包括

[0269] (i-a)式:R^aCOOOM所示的化合物

[0270] (式中,

[0271] R^a是可具有1个以上取代基的烃基,和

[0272] M是氢原子或金属原子);

[0273] (i-b)式:R^bOOM所示的化合物

[0274] (式中,

[0275] R^b是可具有1个以上取代基的烃基,和

[0276] M是氢原子或金属原子);

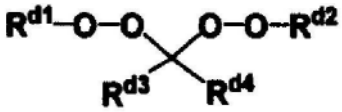
[0277] (i-c)式:$R^{c1}OOR^{c2}$所示的化合物

[0278] (式中,

[0279] R^{c1}和R^{c2}独立地是可具有1个以上取代基的烃基、或R^{c3}-CO-,R^{c3}是可具有1个以上取代基的烃基。);和

[0280] (i-d)式:

[0281] [化7]

[0282] 

[0283] 所示的化合物

[0284] (式中,

[0285] R^{d1}～R^{d4}独立地是可具有1个以上取代基的烃基,R^{d3}和R^{d4}可以与相邻的碳原子一起形成环。)。

[0286] 化合物(i-a)的例子包括过甲酸、过乙酸、三氟过乙酸、过丙酸、过苯甲酸和间氯过苯甲酸。

[0287] 化合物(i-b)的例子包括叔丁基过氧化氢等烷基过氧化氢、以及异丙苯过氧化氢等芳烷基过氧化氢。化合物(i-c)的例子包括二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物、二枯基过氧化物等二芳烷基过氧化物、二异丁酰基过氧化物等二(烷基羰基)过氧化物、以及二苯甲酰基过氧化物等二(芳基羰基)过氧化物。

[0288] 化合物(i-d)的例子包括2,2-二(过氧化叔丁基)丁烷等二(过氧化烷基)烷烃、以及1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷、1,1-二(过氧化叔己基)环己烷等二(过氧化烷基)环烷烃。

[0289] 金属氧化物(ii)的例子包括铬酸、重铬酸、氧化钨、氧化钌、氧化锑、氧化锇和三氧化硫。

[0290] 偶氮化合物(iii)的例子可以包括偶氮腈化合物、偶氮酯化合物、偶氮酰胺化合物、偶氮脒化合物和偶氮咪唑啉化合物。

[0291] 偶氮腈化合物的例子包括2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰基酸)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、以及1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)。

[0292] 偶氮酯化合物的例子包括2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸甲酯)、以及1,1'-偶氮二(1-环己烷甲酸甲酯)。

[0293] 偶氮酰胺化合物的例子包括2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺]、以及2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]。

[0294] 偶氮脒化合物的例子包括2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺)、以及2,2'-偶氮二[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙酰胺]。

[0295] 偶氮咪唑啉化合物的例子包括2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]。

[0296] 锍盐(iv)的例子包括三芳基锍盐,并且其适合的例子包括三苯基锍盐、二苯基(4-甲基苯基)锍盐、二苯基(2,4,6-三甲基苯基)锍盐、二苯基(4-甲氧基苯基)锍盐、三(4-甲基苯基)锍盐、以及二苯基[4-(苯硫基)苯基]锍盐。

[0297] 碘鎓盐(v)的例子包括二芳基碘鎓盐,并且其适合的例子包括二苯基碘鎓盐、二(4-叔丁基苯基)碘鎓盐、二(4-叔丁基苯基)碘鎓盐、以及二[4-烷基(C10～13)苯基]碘鎓盐。

[0298] 锍盐(iv)或碘鎓盐(v)中的阴离子可以是例如三氟甲磺酸根离子、九氟丁磺酸根

离子、对甲苯磺酸根离子、四氟硼酸根离子、四(五氟苯基)硼酸根离子、六氟磷酸根离子、或六氟锑酸根离子。

[0299] 化合物(C)的适合的例子包括：

[0300] 过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硼酸钠、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钌、氧化锑、氧化锇和三氧化硫。

[0301] 化合物(C)的进一步适合的例子包括：

[0302] 过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硼酸钠、过硫酸钾、以及过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物。

[0303] 化合物(C)可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0304] 化合物(C)的使用量例如相对于化合物(1)1摩尔,可以是例如0.1～10摩尔的范围内、优选为0.1～8摩尔的范围内、进一步优选为0.1～5摩尔的范围内、进一步更优选为0.1～3摩尔的范围内。

[0305] IF_5

[0306] 所述步骤的反应可以在存在或不存在IF_5的条件下实施,优选在不存在IF_5的条件下实施。

[0307] 各成分可以向步骤A的反应体系中一次性投入,也可以分多次投入,或者也可以连续投入。

[0308] 溶剂

[0309] 所述步骤的反应可以在存在或不存在溶剂的条件下实施。

[0310] 该溶剂可以是非极性溶剂或极性溶剂中的任一者。

[0311] 该溶剂可以是酯、酮、芳香族烃、醇、醚、胺、含氮极性有机化合物、腈、卤代烃、脂肪族烃、氟系溶剂、碳酸酯、或其他的溶剂,或者它们的组合。

[0312] 作为所述溶剂的酯的例子包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯,并且其适合的例子包括乙酸乙酯。

[0313] 作为所述溶剂的酮的例子包括丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、己酮、甲基异丁基酮、庚酮、二异丁基酮、丙酮基丙酮、甲基己酮、以及苯乙酮、环己酮、二丙酮醇,并且其适合的例子包括丙酮。

[0314] 作为所述溶剂的芳香族烃的例子包括苯、甲苯、二甲苯和乙苯,并且其适合的例子包括苯和甲苯。

[0315] 作为所述溶剂的醇的例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、戊醇、己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、三亚甲基二醇和己三醇,并且其适合的例子包括甲醇和乙醇。

[0316] 作为所述溶剂的醚的例子包括二乙基醚、二丁基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二乙二醇二乙醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚(PGME;别名:1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、以及苯甲醚,并且其适合的例子包括二乙基醚和四氢呋喃。

[0317] 作为所述溶剂的胺的例子包括单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0318] 作为所述溶剂的含氮极性有机化合物的例子包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、以及1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,并且其适合的例子包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0319] 作为所述溶剂的腈的例子包括乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈和己二腈,并且其适合的例子包括乙腈。

[0320] 作为所述溶剂的卤代烃的例子包括二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯和氯甲苯,并且其适合的例子包括二氯甲烷和氯仿。

[0321] 作为所述溶剂的脂肪族烃的例子包括己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷和矿油精,并且其适合的例子包括环己烷、庚烷。

[0322] 所述氟系溶剂的例子包括全氟苯、三氟甲苯、二氟苯或三氟苯、三氟乙醇,并且其适合的例子包括全氟苯和三氟乙醇。

[0323] 作为所述溶剂的碳酸酯的例子包括四氢萘碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯,并且其适合的例子包括碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯。

[0324] 所述其他的溶剂的例子包括乙酸、吡啶、二甲基亚砜、环丁砜和水。

[0325] 溶剂适合地可以是选自脂肪族烃、芳香族烃、卤代烃、醚、酯、腈和水中的至少一种,进一步适合地可以是选自脂肪族烃、卤代烃、醚和水中的至少一种,更进一步适合地可以是卤代烃。

[0326] 溶剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0327] 关于溶剂的使用量,例如可以为:

[0328] 相对于化合物(1)1质量份,

[0329] 通常在0～200质量份的范围内、

[0330] 优选在0～100质量份的范围内、和

[0331] 更优选在0～50质量份的范围内。

[0332] 温度和时间

[0333] 所述步骤的温度可以是:

[0334] 通常在-78～200℃的范围内、

[0335] 优选在-10～100℃的范围内、

[0336] 更优选在0～100℃的范围内、和

[0337] 进一步优选在10～40℃的范围内。

[0338] 所述步骤的时间可以是:

[0339] 通常在0.1～72小时的范围内

[0340] 优选在0.5～48小时的范围内、和

[0341] 更优选在1～36小时的范围内。

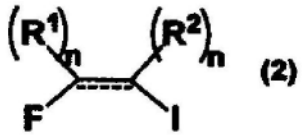
[0342] 产物:化合物(1)的氟和碘加成物

[0343] 以这样的方式,可以得到化合物(1)的氟和碘加成物。

[0344] 该氟和碘加成物包括对化合物(1)加成1个氟和1个碘而得到的物质,在化合物(1)为化合物(1b)的情况下,还包括对化合物(1b)加成2个氟和2个碘而得到的物质。

[0345] 对化合物(1)加成1个氟和1个碘而得到的物质可以用式(2)表示:

[0346] [化8]

[0347] 

[0348] (式(2)中,

[0349] R^1、R^2和n与前述为相同含义,

[0350] 标记:

[0351] [化9]

[0352] ----

[0353] 是单键或双键;

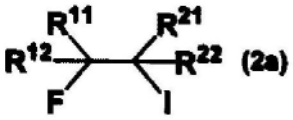
[0354] 其中,

[0355] 当所述标记是双键时,n是1,

[0356] 当所述标记为单键时,n为2。)。

[0357] 化合物(2)的适合的例子包括式(2a)所示的化合物和式(2b)所示的化合物:

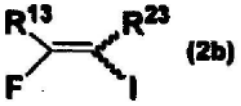
[0358] [化10]

[0359] 

[0360] (式(2a)中,

[0361] R^{11}、R^{12}、R^{21}和R^{22}与前述为相同含义。);

[0362] [化11]

[0363] 

[0364] (式(2b)中,

[0365] R^{13}和R^{23}与前述为相同含义,

[0366] 标记:

[0367] [化12]

[0368] ~~~~

[0369] 表示顺式构型或反式构型。)。

[0370] 以前述方式得到的化合物(1)的氟和碘加成物根据期望,可以通过过滤、提取、溶解、浓缩、析出、脱水、吸附、或色谱等常用的方法、或者它们的组合进行分离或精制。

[0371] 实施例

[0372] 以下,通过实施例进一步详细说明本公开的一个实施方式,但本公开不限于此。

[0373] [实施例1]

[0374] 加入碘(1mmol)、二氯甲烷,向其中添加HF/Py络合物(HF 30mmol量)。其后,添加过硫酸钾(1mmol)、10-十一碳烯酸甲酯(1mmol),在室温下搅拌24小时。反应后,淬灭,进行分液和硅胶柱精制,以收率70%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0375] [实施例2]

[0376] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为环己烯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率30%得到作为目的产物的1-氟-2-碘-环己烷。

[0377] [实施例3]

[0378] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为反式芪,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率21%得到作为目的产物的(1-氟-2-碘乙烷-1,2-二基)二苯。

[0379] [实施例4]

[0380] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为1-十二碳烯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率73%得到作为目的产物的2-氟-1-碘-十二烷。

[0381] [实施例5]

[0382] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为1-辛烯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率57%得到作为目的产物的2-氟-1-碘-辛烷。

[0383] [实施例6]

[0384] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为10-十一碳烯-1-醇,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率13%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷-1-醇。

[0385] [实施例7]

[0386] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为三苯基乙烯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率63%得到作为目的产物的1-氟-2-碘-1,1,2-三苯基乙烷。

[0387] [实施例8]

[0388] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为肉桂酸乙酯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率53%得到作为目的产物的3-氟-2-碘-3-苯基丙酸乙酯。

[0389] [实施例9]

[0390] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为烯丙基苯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率50%得到作为目的产物的(2-氟-3-碘丙基)苯。

[0391] [实施例10]

[0392] 加入碘(0.5mmol)、乙酸乙酯,向其中添加HF/Py络合物(HF 30mmol量)。其后,添加过硫酸钾(2mmol)、10-十一碳烯酸甲酯(1mmol),在室温下搅拌24小时。反应后,淬灭,进行分液和硅胶柱精制,以收率9%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0393] [实施例11]

[0394] 将乙酸乙酯变更为乙腈,除此之外,进行与实施例10相同的操作,以收率9%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0395] [实施例12]

[0396] 将乙酸乙酯变更为二乙基醚,除此之外,进行与实施例10相同的操作,以收率11%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0397] [实施例13]

[0398] 将乙酸乙酯变更为己烷,除此之外,进行与实施例10相同的操作,以收率26%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0399] [实施例14]

[0400] 将乙酸乙酯变更为甲苯,除此之外,进行与实施例10相同的操作,以收率4%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0401] [实施例15]

[0402] 将乙酸乙酯变更为二氯甲烷,除此之外,进行与实施例10相同的操作,以收率40%

得到作为目的产物的10-氟-11-碘十一烷酸甲酯。

[0403] [实施例16]

[0404] 将过硫酸钾(2mmol)变更为Oxone(过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物)(0.5mmol),除此之外,进行与实施例15相同的操作,以收率49%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0405] [实施例17]

[0406] 将过硫酸钾(2mmol)变更为mCPBA(间氯过苯甲酸)(0.5mmol),除此之外,进行与实施例15相同的操作,以收率47%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0407] [实施例18]

[0408] 将过硫酸钾(2mmol)变更为$NaBO_3 \cdot 4H_2O$(0.5mmol),除此之外,进行与实施例15相同的操作,以收率32%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0409] [实施例19]

[0410] 将过硫酸钾(2mmol)变更为30%H_2O_2(1.0mmol),除此之外,进行与实施例15相同的操作,以收率48%得到作为目的产物的10-氟-11-碘-十一烷酸甲酯。

[0411] [实施例20]

[0412] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为乙烯-1,1-二基二苯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率37%得到作为目的产物的(1-氟-2-碘乙烷-1,1-二基)二苯。

[0413] [实施例21]

[0414] 将10-十一碳烯酸甲酯变更为丙烯酸辛酯,除此之外,通过进行与实施例1相同的操作,以收率39%得到作为目的产物的3-氟-2-碘丙酸辛酯。

[0415] [实施例22]

[0416] 加入碘(1mmol)、二氯乙烷,向其中添加HF/Py络合物(HF 30mmol量)。其后,添加过硫酸钠(1mmol)、肉桂酸甲酯(1mmol),在室温下搅拌1小时。反应后,淬灭,进行分液和硅胶柱精制,以收率75%得到作为目的产物的3-氟-2-碘-3-苯基丙酸乙酯。

[0417] [实施例23]

[0418] 加入碘(1mmol)、二氯甲烷,向其中添加HF/Py络合物(HF 30mmol量)。其后,添加过硫酸钾(1mmol)、1-十二碳炔(1mmol),在室温下搅拌24小时。反应后,淬灭,进行分液和硅胶柱精制,作为目的产物,以收率16%得到2-氟-1-碘十二碳-1-烯和以收率26%得到2,2-二氟-1,1-二碘十二烷。