

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-41681

(P2016-41681A)

(43) 公開日 平成28年3月31日(2016.3.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 B 39/00 (2006.01)	C 0 7 B 39/00 B	4 H 0 0 6
C 0 7 C 43/225 (2006.01)	C 0 7 C 43/225 A	
C 0 7 C 41/01 (2006.01)	C 0 7 C 41/01	
C 0 7 C 43/12 (2006.01)	C 0 7 C 43/12	
C 0 7 C 43/174 (2006.01)	C 0 7 C 43/174	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-75179 (P2015-75179)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成27年4月1日 (2015.4.1)		ダイキン工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-76210 (P2014-76210)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(32) 優先日	平成26年4月2日 (2014.4.2)		梅田センタービル
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(71) 出願人	504173471
(31) 優先権主張番号	特願2014-169917 (P2014-169917)		国立大学法人北海道大学
(32) 優先日	平成26年8月22日 (2014.8.22)		北海道札幌市北区北8条西5丁目
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	110000796
申請有り			特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	東 昌弘
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
			工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	岸川 洋介
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
			工業株式会社淀川製作所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化有機化合物の製造方法、及びフッ素化試薬

(57) 【要約】

【課題】本発明は、本発明は、 IF_5 - ピリジン - HF のみからなるフッ素化剤を用いた従来のフッ素化有機化合物の製造方法では、十分な収率で製造できなかったフッ素化有機化合物を、高い収率で得られるフッ素化有機化合物の製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】フッ素化有機化合物の製造方法であって、有機化合物を、(1) IF_5 - ピリジン - HF、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤と接触させて、フッ素化する工程 A を含む製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素化有機化合物の製造方法であって、有機化合物を、(1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される 1 種以上の添加剤と接触させて、フッ素化する工程 A を含む製造方法。

【請求項 2】

前記添加剤が $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は 1 ~ 9 の実数を示す。)であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

(1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される 1 種以上の添加剤を含有するフッ素化試薬。

【請求項 4】

前記添加剤が $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は 1 ~ 9 の実数を示す。)であることを特徴とする請求項 3 に記載のフッ素化試薬。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化有機化合物の製造方法、及びフッ素化試薬に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素化合物は、機能性材料、医薬化合物、電子材料等の各種化学製品、その中間体等として極めて重要な化合物である。

従来から、各種の有機化合物を原料として、これをフッ素化させて目的とするフッ素化合物を得る際に、フッ素化剤として、フッ素、フッ化水素、四フッ化硫黄等が用いられている。しかしながら、これらのフッ素化剤は、毒性、腐食性、反応時における爆発危険性等のために取扱が難しく、そのために特殊な装置や技術が必要である。

近年、フッ化物イオンによる求核置換反応を利用して、有機化合物にフッ素原子を導入する反応およびそのためのフッ素化剤が種々開発されている。

例えば、五フッ化ヨウ素 (IF_5) は、高い酸化力を持つ強力なフッ素化剤として知られているが、空气中では水分と反応して、 HF を発生しながら分解する危険な液体状のフッ素化剤である。このような性質を有する IF_5 については、近年、ピリジン - HF を混ぜると、空气中で安定な白色固体 (IF_5 - ピリジン - HF) となり、種々のイオウ化合物のフッ素化に有効であることが報告されている (非特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】 S.Hara, M.Monoï, R.Umemura, C.Fuse, Tetrahedron, 2012, 68, 10145-10150.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

IF_5 - ピリジン - HF は優れたフッ素化剤であるが、 IF_5 - ピリジン - HF のみからなるフッ素化剤を用いたフッ素化有機化合物の製造方法では、十分な収率で製造できないフッ素化有機化合物が存在し、更なるフッ素化有機化合物の製造方法、及びフッ素化試薬の提供が求められている。

従って、本発明は、 IF_5 - ピリジン - HF のみからなるフッ素化剤を用いた従来のフッ素化有機化合物の製造方法では、十分な収率で製造できなかったフッ素化有機化合物を、高い収率で得られるフッ素化有機化合物の製造方法、及びフッ素化試薬の提供を目的と

10

20

30

40

50

する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、鋭意検討の結果、

フッ素化有機化合物の製造方法であって、有機化合物を、(1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素原子、リチウム、ナトリウム、又はカリウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤と接触させて、フッ素化する工程Aを含む製造方法

によって、前記課題が解決できることを見出し、更なる研究の結果、本発明を完成するに至った。

10

【0006】

本発明は、次の態様を含む。

【0007】

項1. フッ素化有機化合物の製造方法であって、有機化合物を、(1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤と接触させて、フッ素化する工程Aを含む製造方法。

項2. 前記添加剤が $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は1~9の実数を示す。)であることを特徴とする項1に記載の製造方法。

項3. (1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤を含有するフッ素化試薬。

20

項4. 前記添加剤が $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は1~9の実数を示す。)であることを特徴とする項3に記載のフッ素化試薬。

【0008】

以下、本発明のフッ素化有機化合物の製造方法、及びフッ素化試薬を詳細に説明する。

【0009】

フッ素化有機化合物の製造方法

本発明のフッ素化有機化合物の製造方法は、有機化合物を、(1) IF_5 - ピリジン - HF 、及び(2) アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素、カリウム、ナトリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤と接触させて、フッ素化する工程Aを含む。

30

【0010】

本発明において、有機化合物としては、例えば、

- (1) OH 基を有する化合物、
 - (2) ケトン類(ジケトン、 α -ケトカルボン酸、 β -ケトエステルを含む)、アルデヒド類、シッフ塩基、及びヒドラゾン等のイミン類、又はエステル類、
 - (3) スルフィド類、
 - (4) エポキシ類、
 - (5) 芳香族化合物(例、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)、
 - (6) チオカルボニル化合物
 - (7) 不飽和炭素化合物(例、オレフィン化合物)
- が挙げられる。

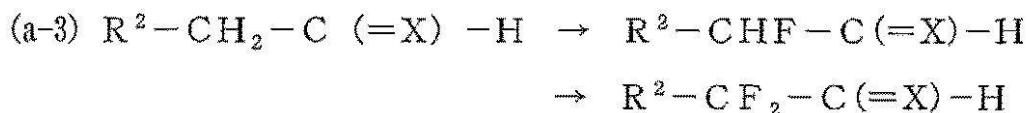
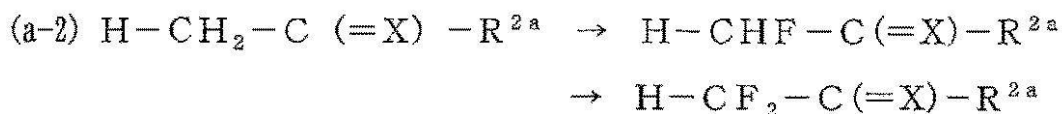
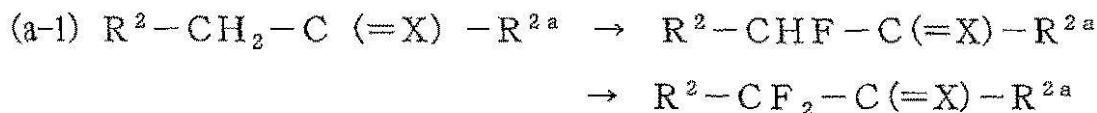
40

なお、本発明における、有機化合物のフッ素化は、水素原子がフッ素原子に置換されることに加えて、後記の各丸括弧内に示すように、以下の原子、又は基などがフッ素原子に置換されること(置き換えられること)を意味する：水素原子(CH CF)、カルボニル基(CO CF_2)、ヒドラジノ基($\text{C} - \text{NHNH}_2$ $\text{C} - \text{F}$; $\text{C} = \text{N} - \text{NH}_2$ CF_2)、水酸基($\text{C} - \text{OH}$ $\text{C} - \text{F}$)、及びエポキシ基($\text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{F}$)。

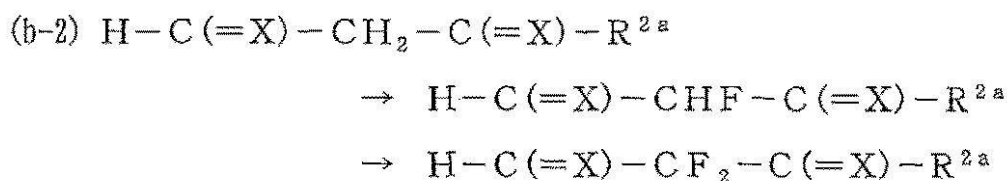
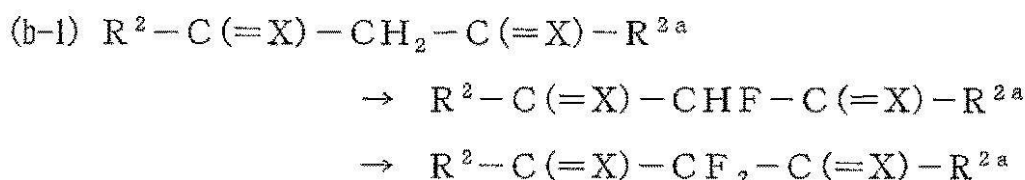
以下に、本発明の製造方法におけるフッ素化を例示する。これにより、本発明の製造方

50

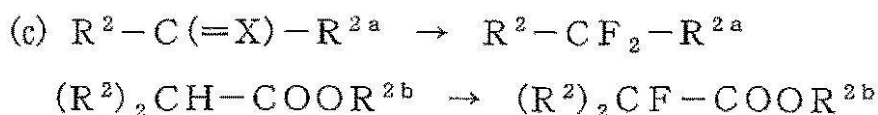
【化 2】



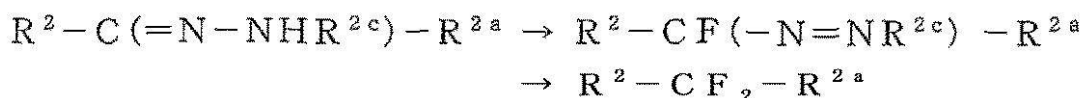
10



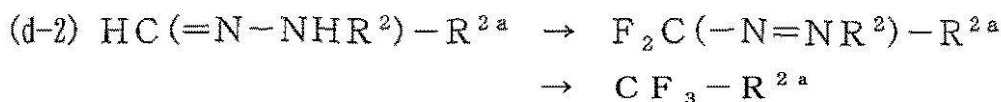
20



(d-1)



30



〔式中、XはO又はNR' (R'は、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基を示す。)を示す。R²、R^{2a}およびR^{2c}は、同一又は異なって水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、又はアシルアミノ基を示す

40

50

。 R^2 と R^{2a} は互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【0015】

R^{2b} は、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、又は1個以上の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、1個以上の置換基を有してもよい脂肪族4～7員環などが挙げられる。

【0016】

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)、及びデオキソベンゾイン、並びにこれらのケタールなどが挙げられる。

10

【0017】

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、パレルアルデヒド、イソパレルアルデヒド、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、及びニコチンアルデヒド、並びにこれらのアセタールなどが挙げられる。

【0018】

シッフ塩基、及びヒドラゾン等のイミン類としては、ケトン又はアルデヒドと適当な第一級アミンやヒドラジンとの縮合物が挙げられる。

20

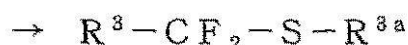
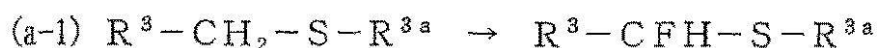
【0019】

エステル類としては、イソ酪酸メチル、及びイソ酪酸エチルなどが挙げられる。

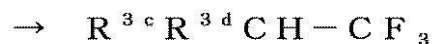
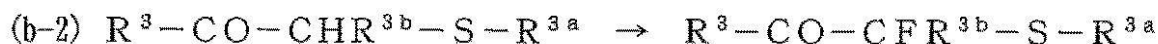
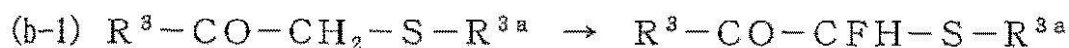
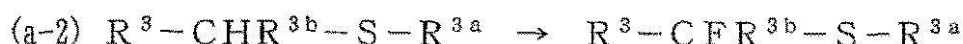
(3) スルフィド類(ジチオアセタール、ジチオケタールを含む)のフッ素化

当該フッ素化では、例えば、S原子の隣のメチレンの水素原子の1個又は2個をフッ素原子に置換する又はS原子をフッ素で置換する反応が行われる。

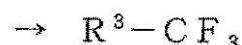
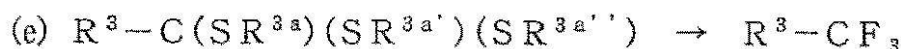
【化3】



30



40



[式中、 R^{3a} 、 $R^{3a'}$ 、及び $R^{3a''}$ は、同一又は異なって、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以

50

上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、又は1個以上の置換基を有してもよい複素環基を示すか、或いは R^{3a} と $R^{3a'}$ が一緒になって、1個以上の置換基を有してもよい脂肪族4～7員環を示す。 R^{3b} は、同一又は異なって、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリーロキシ基、アミノ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルフィニル基、1個以上の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、1個以上の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、1個以上の置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいアリールスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルホニル基、又は1個以上の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、或いは R^{3c} 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、又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い(該環は、ハロゲン原子、オキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、シアノ基、及びアミノ基からなる群より選択される1個以上の置換基で置換されていてもよい)。)。 R^{3c} 、及び R^{3d} は、同一又は異なって、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリーロキシ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、又はアシルアミノ基を示すか、或いは R^{3c} と R^{3d} は、これらが隣接する炭素原子と共に、互いに結合して、飽和又は不飽和の1個以上の置換基を有する脂肪族4～7員環を形成していてもよい(該環は、ハロゲン原子、オキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、シアノ基、及びアミノ基からなる群より選択される1個以上の置換基で置換されていてもよい)。)。]

スルフィド化合物としては、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、2-(メチルチオ)アセトフェノン、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。

【0020】

(4) オレフィン化合物又はエポキシ化合物のフッ素化

当該フッ素化では、例えば、以下の反応により、フッ素の付加反応が行われる。

10

20

30

40

【化 4】



〔式中、 R^4 、 R^{4a} 、 R^{4b} 及び R^{4c} は、同一又は異なって、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基を示す。〕

オレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、アクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

エポキシ化合物としては、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、1,2-エポキシビベンジルなどが挙げられる。

【0021】

(5) 芳香族化合物のフッ素化

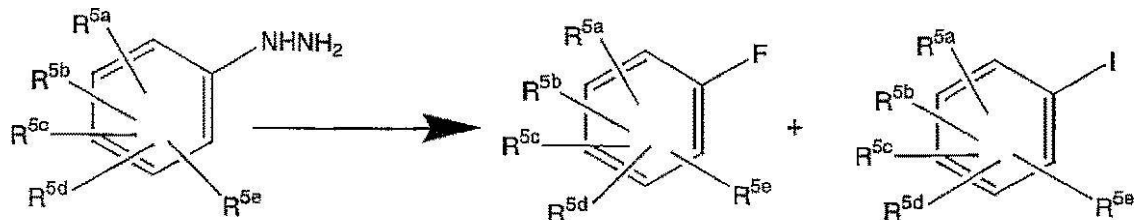
当該フッ素化では、例えば、以下の反応により、芳香環にフッ素置換基が導入される。フェノール誘導体又はアニリン誘導体の芳香環へのフッ素化は、フッ素化後、亜鉛末等の還元剤で還元することにより行うことができ、目的とするフッ素化物を得ることができる。

【0022】

(5-1) フェニルヒドラジン誘導体のフッ素化

1個以上の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。

【化 5】



〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、及び R^{5e} 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、アルカノイル基、アリールカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルチオ基を示す。〕

(5-2) フェノール誘導体のフッ素化

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、オルト位又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。

【0023】

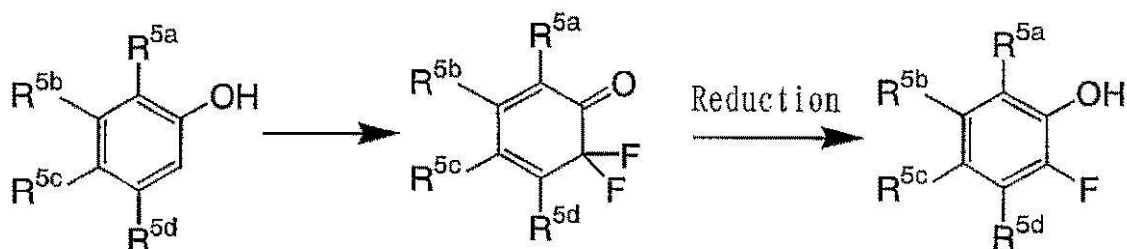
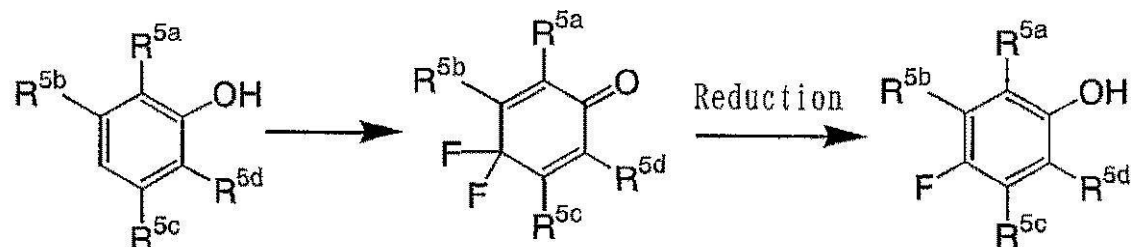
10

20

30

40

【化 6】



10

20

〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、及び R^{5d} 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、アルカノイル基、アリールカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、又はアルキルチオ基を示す。〕

オルト及びパラ位の全てが置換された出発原料では、オルト又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が生成する。

【0024】

上記の例では、フェノール誘導体として1個以上の置換基を有してもよいフェノールを用いたが、水酸基又はアルコキシ基などの電子供与性基を有し、及び更に置換されていてもよいベンゼン系芳香族化合物又は縮合多環炭化水素にも同様にフッ素原子を導入することができる。

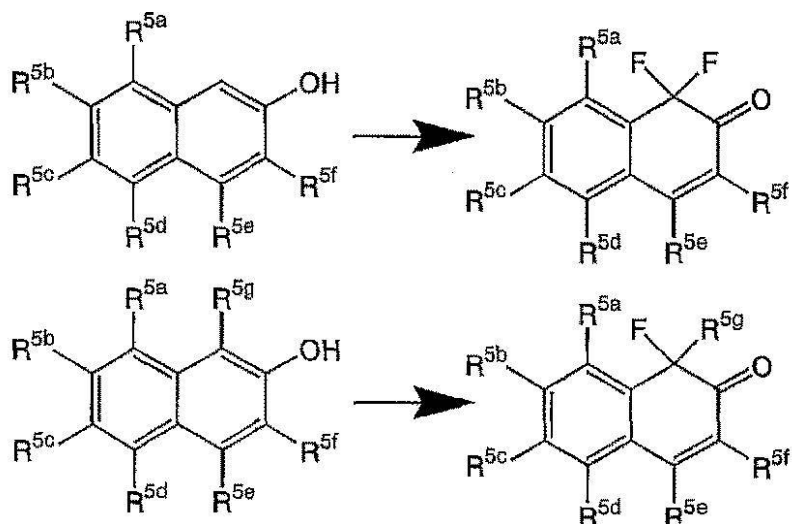
30

【0025】

(5-3) 2-ナフトール誘導体のフッ素化

ナフトールの1位をモノ-又はジ-フッ素化することができる。

【化 7】



10

20

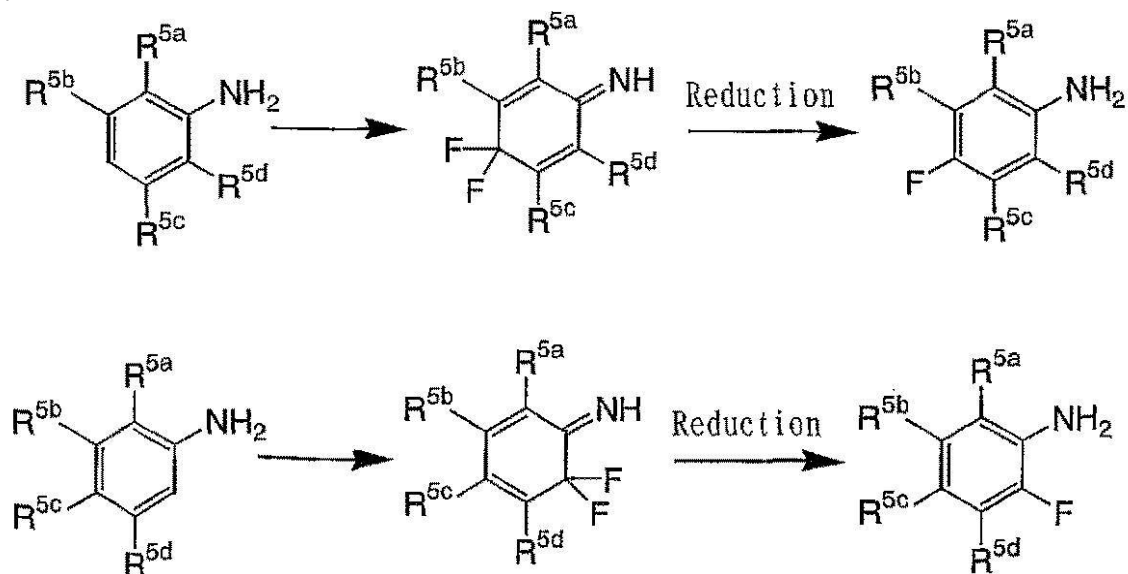
〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{5e} 、 R^{5f} 、及び R^{5g} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルカノイル基、アリールカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、又はアルキルチオ基を示す。〕

【0026】

(5-4) アニリン誘導体のフッ素化

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、オルト位又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。

【化 8】



30

40

〔式中、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、及び R^{5d} 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、アルカノイル基、アリールカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルチオ基を示す。〕

50

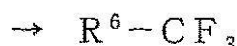
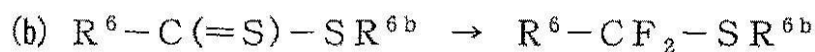
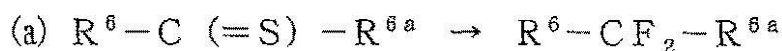
アニリン誘導体として１個以上の置換基を有してもよいアニリン、及び１個以上の置換基を有してもよいナフチルアミンでも同様に芳香環にフッ素原子を導入することができる。

【００２７】

(６) チオカルボニル化合物(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)のフッ素化

以下の反応を行う：

【化９】



10

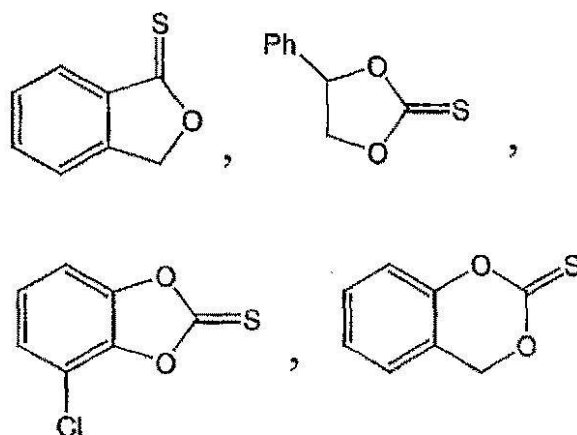
〔式中、 R^6 および R^{6a} は、同一又は異なって、水素原子、１個以上の置換基を有してもよいアルキル基、１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、１個以上の置換基を有してもよいアリール基、１個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、１個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、１個以上の置換基を有してもよい複素環基、１個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、１個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、１個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基を示す。 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、１個以上の置換基を有してもよいアルキル基、１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、１個以上の置換基を有してもよいアリール基、１個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、１個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、１個以上の置換基を有してもよい複素環基を示す。〕

20

チオカルボニル化合物としては、ジチオ炭酸 $O-(4-イソプロピルフェニル)S-メチル$ 、ジチオ炭酸 $O-(4-プロモフェニル)S-メチル$ 、 $4-((メチルチオ)カルボノチオイル)オキシ$ 安息香酸エチル、ジチオ炭酸 $O-デシルS-メチル$ 、ジチオ炭酸 $O-(3-フェニルプロピル)S-メチル$ 、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、 $N-メチル-N-フェニルトリフルオロメタンチオアミド$ 、 $N-ベンジル-N-フェニルヘプタフルオロプロパンチオアミド$ 、ジチオ炭酸 $O-(4'-ペンチル-[1,1'-ビ(シクロヘキサン)]-4-イル)S-メチル$ 、

30

【化１０】



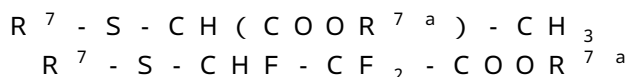
40

などが挙げられる。

【００２８】

50

(7) -COOR基を有するエチルスルフィド類のエチル部分のポリフッ素化
当該フッ素化では、S原子の隣のエチル部分がポリフッ素化される。



〔式中、 R^7 は、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、又は1個以上の置換基を有してもよい芳香族複素環基を示す。 R^{7a} は、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルフィニル基、1個以上の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、1個以上の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、1個以上の置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいアリールスルホニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルホニル基、1個以上の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、又は1個以上の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。〕

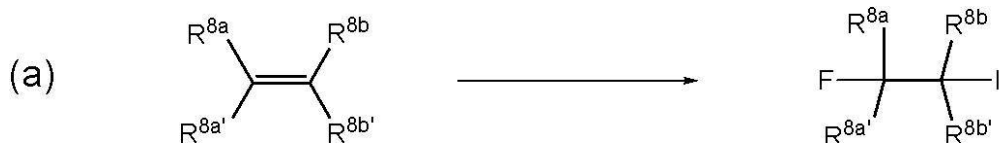
-COOR基を有するエチルスルフィド類としては、2-((4-クロロフェニル)チオ)プロパン酸エチルなどが挙げられる。

【0029】

(8) 不飽和炭素化合物のフッ素化

当該フッ素化では、炭素-炭素二重結合、又は炭素-炭素三重結合に、フッ素及びヨウ素が付加する。

【化11】



30



40

〔式中、 R^{8a} 、 $R^{8a'}$ 、 R^{8b} 、及び $R^{8b'}$ は、同一又は異なって、水素原子、又は1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、アシル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、エステル基又はハロゲン原子を示す。 R^{8a} 、 $R^{8a'}$ 、 R^{8b} 、及び $R^{8b'}$ のうちの2個以上は、互いに結合して環状構造を形成してもよい。〕

環状構造としては、1個以上の置換基を有してもよい脂肪族4～12員環などが挙げられる。

50

不飽和炭素化合物としては、デセン、シクロドデセン、ドデシン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、4 - オクチン、10 - ウンデシ - 1 - ニルアセテート、10 - ウンデシノイックアシッドイソプロピルエステル、3 - シクロヘキシルプロピンなどの $C_2 \sim C_{20}$ 不飽和炭素化合物などが挙げられる。

【0030】

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、などの直鎖又は分枝を有する $C_1 \sim C_{18}$ 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又は分枝を有する $C_1 \sim C_6$ アルキル基が挙げられる。

10

【0031】

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又は分枝を有する $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基が挙げられる。

【0032】

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。

20

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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。

30

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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。

40

【0041】

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(例、ホルミルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基)が挙げられる。

【0042】

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)。

50

【 0 0 4 3 】

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、シンノリニル、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、テトラゾリル等の、5～10員の、単環式、又は2環式の、窒素、酸素、及び硫黄から選択される1個以上のヘテロ原子を環構成原子として有する複素環基が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

複素環基のうち、芳香族複素環基としては、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、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、シンノリニル、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、テトラゾリル等の、5～10員の、単環式、又は2環式の、窒素、酸素、及び硫黄から選択される1個以上のヘテロ原子を環構成原子として有するヘテロアリール基が挙げられる。

10

【 0 0 4 5 】

アシル基としては、ホルミル基；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2～6のアルカノイル基、及びベンゾイル基等の炭素数7～15のアリールカルボニル基が挙げられる。

20

【 0 0 4 6 】

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、及び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、及び複素環基としては、それぞれ、前記のものが例示される。

【 0 0 4 7 】

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、及び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、及び複素環基としては、それぞれ、前記のものが例示される。

30

【 0 0 4 8 】

エステル基としては、例えば、アシル-O-基、及びアルコキシ-CO-基が挙げられる。ここで、「アシル」、及び「アルコキシ」としては、前記の「アシル基」、及び「アルコキシ基」が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

1個以上の置換基を有するアルキル基、1個以上の置換基を有するアルコキシ基、1個以上の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。置換基としては、ハロゲン、C₁～C₆アルコキシ、C₁～C₆アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ基、水酸基、C₁～C₆アルキル-カルボニルオキシ基（例、アセトキシ）、C₁～C₆アルコキシ-カルボニル基（例、イソプロピルオキシカルボニル）、C₃～C₆シクロアルキル基（例、シクロヘキシル）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又はすべてがフッ素に置換したものが挙げられる。

40

【 0 0 5 0 】

1個以上の置換基を有するアラルキル基、1個以上の置換基を有するアリール基、1個以上の置換基を有するアリールオキシ基、1個以上の置換基を有するシクロアルキル基、1個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有する複素環基、1個以上の置換基を有するモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有するジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、1個以上の置換基を有するアルキルスルフィニル基、1個

50

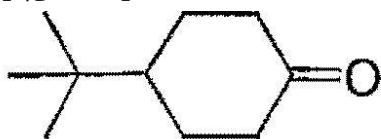
以上の置換基を有するアラルキルスルフィニル基、１個以上の置換基を有するアリールスルフィニル基、１個以上の置換基を有するシクロアルキルスルフィニル基、１個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキルスルフィニル基、１個以上の置換基を有する複素環基の結合したスルフィニル基、１個以上の置換基を有するアルキルスルホニル基、１個以上の置換基を有するアラルキルスルホニル基、１個以上の置換基を有するアリールスルホニル基、１個以上の置換基を有するシクロアルキルスルホニル基、１個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキルスルホニル基、１個以上の置換基を有する複素環基の結合したスルホニル基などの置換基の数は、１～５個、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。

10

【００５１】

１個以上の置換基を有する脂肪族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、カルボキシルエステルなどが挙げられる。また、

【化１２】



20

も、１個以上の置換基を有する脂肪族４～７員環に含まれる。

【００５２】

アシル基としては、クロロアセチル基、ブromoアセチル基、ジクロロアセチル基、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-*t*-ブチルベンゾイル基、４-メトキシベンゾイル基、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。

【００５３】

30

本発明の製造方法で用いられる、 IF_5 -ピリジン-HFは、前記非特許文献１に記載された公知の物質である。

IF_5 -ピリジン-HFは、(１) IF_5 、(２) IF_5 の１モルに対して１モルのピリジン、及び(３) IF_5 の１モルに対して１モルのHFから構成される複合体である。

IF_5 -ピリジン-HFは、前記非特許文献１に記載の方法に従って製造できる。

具体的には、 IF_5 を、ピリジン-HF(ピリジン ５０モル%、HF ５０モル%)と混合することによって得られる。ピリジン-HF(ピリジン ５０モル%、HF ５０モル%)は、ピリジンを等モルの無水HFに加えることによって得られる。

なお、本発明の効果が著しく損なわれない程度において、本発明の製造方法の反応系は、 IF_5 -ピリジン-HFを構成していない、 IF_5 、ピリジン、HF、又はそれらの組み合わせを含有していてもよい。

40

【００５４】

本発明の製造方法では、 IF_5 -ピリジン-HFとの組み合わせにおいて、アミン・フッ化水素塩、 $X^a F$ (X^a は、水素原子、ナトリウム、カリウム、又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される１種以上の添加剤が用いられる。

当該添加剤は、本発明の製造方法において反応促進剤として機能していると推測されるが、本発明はこれに限定されるものではない。

当該添加剤のうち、還元剤が反応促進剤として機能する機構は、反応系において、 IF_5 -ピリジン-HF中の IF_5 からIFが発生し、これが基質である有機化合物に付加することに基づくと推測されるが、本発明はこれに限定されるものではない。

50

当該添加剤は、好ましくは、アミン・フッ化水素塩、又は還元剤である。本発明の製造方法の好適な一態様においては、当該添加剤は還元剤である。

アミン・フッ化水素塩としては、例えば、第一級アミン・フッ化水素塩、第二級アミン・フッ化水素塩、及び第三級アミン・フッ化水素塩が挙げられる。

アミン・フッ化水素塩として、好ましくは、例えば、脂肪族第一級アミン・フッ化水素塩、脂肪族第二級アミン・フッ化水素塩、及び脂肪族第三級アミン・フッ化水素塩が挙げられる。

脂肪族第一級アミン・フッ化水素塩における脂肪族第一級アミンとしては、例えば、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、ヘキシルアミン等が挙げられる。

脂肪族第一級アミン・フッ化水素塩における脂肪族第二級アミンとしては、例えば、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、ジヘキシルアミン等が挙げられる。

脂肪族第三級アミン・フッ化水素塩における脂肪族第三級アミンとしては、例えば、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、トリブチルアミン、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

「脂肪族第一級アミン・フッ化水素塩」、「脂肪族第二級アミン・フッ化水素塩」、及び「脂肪族第三級アミン・フッ化水素塩」の「脂肪族(基)」として、好ましくは、例えば、メチル、エチル、及びブチルが挙げられ、より好ましくは、例えば、エチル、及びブチルが挙げられる。

アミン・フッ化水素塩としては、例えば、第三級アミン・フッ化水素塩が好ましく、脂肪族第三級アミン・フッ化水素塩がより好ましい。

アミン・フッ化水素塩として、特に好ましくは、トリエチルアミン・フッ化水素塩である。

トリエチルアミン・フッ化水素塩としては、例えば、 $Et_3N \cdot nHF$ (n は1~9の実数を示す。)が挙げられる。

酸化剤としては、例えば、ヨウ素、臭素、及び塩素などが挙げられる。

還元剤としては、例えば、ヒドラジン、ギ酸、及びアミン(例: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の第一級アミン;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、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の第二級アミン;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、トリブチルアミン、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルアミン、ジフェニルメチルアミン等の第三級アミン)、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、置換基を有してもよいカテコール(例、カテコール、メチルカテコール等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいカテコール)、置換基を有してもよいヒドロキノン(例、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいヒドロキノン)、ピロガロール(例、ピロガロール、メチルピロガロール等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいピロガロール)、パラジウム-炭素(Pd/C)、スズ(Sn)、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)などが挙げられ、好ましくは、例えば、ヨウ化カリウム、置換基を有してもよいカテコール(例、カテコール、メチルカテコール等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいカテコール)、置換基を有してもよいヒドロキノン(例、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいヒドロキノン)、 Pd/C 、 Sn (削り状)、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、マグネシウム(Mg)、及びアルミニウム(Al)が挙げられ、より好ましくは、例えば、ヨウ化カリウム(KI)、置換基を有してもよいカテコール(例、カテコール、メチルカテコール等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基を有していてもよいカテコール)、及び置換基を有してもよいヒドロキノン(例、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン等の、1個以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル基

10

20

30

40

50

を有していてもよいヒドロキノン)が挙げられる。

【0055】

本発明の製造方法で用いられる添加剤は、好ましくは、 $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は1~9の実数を示す。)である。

【0056】

工程Aで用いられる前記 IF_5 -ピリジン-HFの量は、出発化合物である有機化合物の1モルに対して、好ましくは1~10モルの範囲内、より好ましくは、1~5モルの範囲内、更に好ましくは、1.5~3モルの範囲内である。

【0057】

工程Aで用いられる前記添加剤の量は、 IF_5 -ピリジン-HFの1モルに対して、好ましくは、0.01~10モルの範囲内、より好ましくは、0.1~5モルの範囲内、更に好ましくは、0.1~2モルの範囲内である。

10

【0058】

本発明の製造方法の工程Aは、空気中において好適に実施できる。当該空気は、乾燥処理を行われていない通常の空気であることができる。従って、本発明の製造方法は、低コストで実施でき、工業的に有利である。

【0059】

本発明の製造方法の工程Aの反応温度は、通常、 $-20 \sim 140$ の範囲内、好ましくは、 $0 \sim 120$ の範囲内、より好ましくは、 $20 \sim 100$ の範囲内である。

【0060】

本発明の製造方法の工程Aの反応時間は、通常、0.5~48時間の範囲内、好ましくは、1~24時間の範囲内、より好ましくは、2~24時間の範囲内である。

20

【0061】

本発明の製造方法は、反応溶媒の存在下で好適に実施できる。

当該反応溶媒としては、例えば、塩化メチレン、テトラクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン並びにそれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

工程Aで用いられる反応溶媒の量は、出発化合物である有機化合物の1重量部に対して、好ましくは5~50重量部の範囲内、より好ましくは10~30重量部の範囲内である。

【0062】

本発明の製造方法は、例えば、空気中で、反応器に入れた、反応溶媒、及び IF_5 -ピリジン-HFに、1個以上の水素原子を有する有機化合物を加えることによって、実施できる。

30

【0063】

本発明の製造方法で製造されるフッ素化有機化合物は、抽出等の慣用の方法で生成することができる。

【0064】

フッ素化試薬

本発明のフッ素化試薬は、(1) IF_5 -ピリジン-HF、及び(2)アミン・フッ化水素塩、 X^aF (X^a は、水素原子、ナトリウム、カリウム又はリチウムを示す。)、酸化剤、及び還元剤からなる群より選択される1種以上の添加剤を含有する。

40

本発明のフッ素化試薬の好適な一態様においては、当該添加剤は還元剤である。

本発明のフッ素化試薬が含有する IF_5 -ピリジン-HF、及び前記添加剤は、それぞれ本発明の製造方法において説明したものである。

本発明のフッ素化試薬は、 IF_5 -ピリジン-HF、及び前記添加剤を含有している限り、その形態は限定されず、例えば、 IF_5 -ピリジン-HF、及び前記添加剤の混合物であってもよく、又は IF_5 -ピリジン-HF、及び前記添加剤が互いに分離されているキットであってもよい。

本発明のフッ素化試薬が含有する前記添加剤は、好ましくは、 $\text{Et}_3\text{N} - n\text{HF}$ (n は1~9の実数を示す。)である。

50

本発明のフッ素化試薬が含有する前記添加剤の量は、 IF_5 - ピリジン - HF の 1 モルに対して、好ましくは、0.01 ~ 10 モルの範囲内、より好ましくは、0.1 ~ 5 モルの範囲内、更に好ましくは、0.1 ~ 2 モルの範囲内である。

【発明の効果】

【0065】

本発明の製造方法、又はフッ素化試薬によれば、 IF_5 - ピリジン - HF のみからなるフッ素化剤を用いた従来のフッ素化有機化合物の製造方法では、十分な収率で製造できなかったフッ素化有機化合物を、高い収率で得られる。

【0066】

従来のフッ素化有機化合物の製造方法では、十分な収率で製造できなかったフッ素化有機化合物としては、フッ素原子をより多く有する化合物が挙げられる。このような化合物として、具体的には、例えば、

トリフルオロメチル 4 - イソプロピルフェニルエーテル、

1 - ブロモ - 4 - (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、

4 - (トリフルオロメトキシ) 安息香酸エチル、

1 - (トリフルオロメトキシ) デカン、

(3 - (トリフルオロメトキシ) プロピル) ベンゼン、

3 - ((4 - クロロフェニル) チオ) - 2, 2, 3 - トリフルオロプロパン酸エチル、

4 - ペンチル - 4' - (トリフルオロメトキシ) - 1, 1' - ビ(シクロヘキサン)、

1 - フルオロ - 2 - ヨードシクロドデカン、

5 - フルオロ - 6 - ヨードデカン、及び

(Z) - 2 - フルオロ - 1 - ヨードドデカ - 1 - エン

が挙げられる。

【発明を実施するための形態】

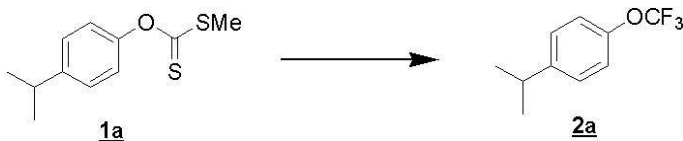
【0067】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0068】

実施例 1 - 1

【化 1 3】

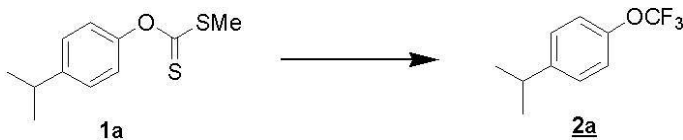


空気中にて、テフロン（商品名）製容器中で、塩化メチレン(2 mL)に IF_5 -ピリジン- HF (370 mg, 1.15 mmol)、 $\text{Et}_3\text{N} \cdot 6\text{HF}$ (1.15 mmol)を加え、室温で化合物1a（ジチオ炭酸O-（4-イソプロピルフェニル）S-メチル）(0.5 mmol)を加え、60℃で6時間攪拌した。反応混合物を水(20 mL)に投入した後、塩化メチレンで3回抽出した（20 mL X 3）。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(20 mL)と飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液(20 mL)で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮した後、シリカゲルカラム（ヘキサン - エーテル）で生成物2a（トリフルオロメチル 4 - イソプロピルフェニルエーテル）を収率70%で得た。

【0069】

実施例 1 - 2

【化 1 4】



空気中にて、テフロン（商品名）製容器中で、塩化メチレン（1 mL）に IF_5 -ピリジン- H

F (321 mg, 1.00 mmol)、 $\text{Et}_3\text{N} \cdot 6\text{HF}$ (553 mg, 2.50 mmol)を加え、室温で化合物1a (ジチオ炭酸O-(4-イソプロピルフェニル)S-メチル) (0.5 mmol)を加え、60 で9時間攪拌した。反応混合物を水 (30 mL)に投入した後、塩化メチレンで3回抽出した (20 mL X 3)。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL)と飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL)で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮した後、シリカゲルカラム (ヘキサン - エーテル)で生成物2a (トリフルオロメチル 4 - イソプロピルフェニルエーテル)を収率74%で得た。

【0070】

比較例 1

空気中にて、テフロン (商品名) 製容器中で、塩化メチレン (1 mL)に IF_5 -ピリジン-HF (321 mg, 1.00 mmol)を加え、室温で化合物1 (0.5 mmol)を加え、60 で9時間攪拌した。反応混合物を水 (30 mL)に投入した後、塩化メチレンで3回抽出した (20 mL X 3)。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL)と飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL)で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮した後、シリカゲルカラム (ヘキサン - エーテル)で生成物2を収率4%で得た。

10

実施例 1 - 1と比較例 1との対比から明らかなように、実施例 1 - 1では、添加剤 $\text{Et}_3\text{N} \cdot 6\text{HF}$ を用いることで、生成物2の収率が著しく向上した。

【0071】

比較例 2

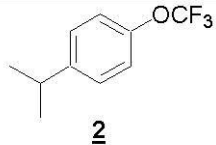
空気中にて、テフロン (商品名) 製容器中で、塩化メチレン (1 mL)に IF_5 (1.00 mmol)、ピリジン-HF (ピリジン 1.00 mmol、HF 7.00 mmol)、 Et_3N (1.00 mmol)をそれぞれ加え、室温で化合物1 (0.5 mmol)を加え、60 で9時間攪拌した。反応混合物を水 (20 mL)に投入した後、塩化メチレンで3回抽出した (20 mL X 3)。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL)と飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL)で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮した後、シリカゲルカラム (ヘキサン - エーテル)で生成物2を収率41%で得た。

20

実施例 1 - 1と比較例 2との対比から明らかなように、比較例 2では、実施例 1 - 1と同じモル比の IF_5 、ピリジン、HF、及びトリエチルアミンを用い、同じ反応温度及び同じ反応時間、同じ精製方法を採用したが、十分な収率で生成物2を得ることはできなかった。すなわち、単に、反応系に添加剤として Et_3N を加えることのみでは、高い収率で生成物2を得ることはできなかった。

30

【表 1】

	フッ素化試薬	 2
実施例1-1	$(\text{IF}_5\text{-Py-HF}) + (\text{Et}_3\text{N} \cdot 6\text{HF})$	収率70%
比較例1	$(\text{IF}_5\text{-Py-HF})$	収率4%
比較例2	$\text{IF}_5 + \text{Py} + 7\text{HF} + \text{Et}_3\text{N}$	収率41%

40

【0072】

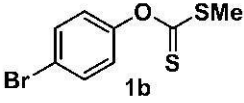
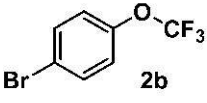
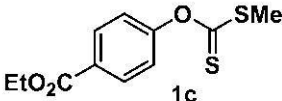
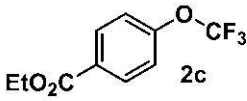
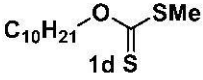
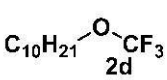
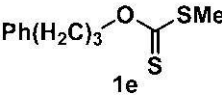
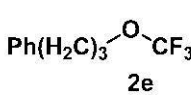
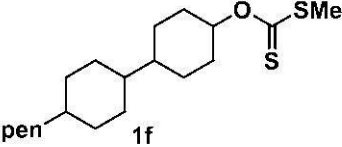
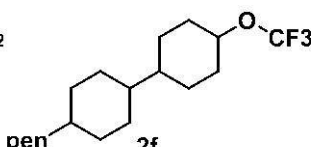
実施例 2

実施例 1 - 1の基質 (化合物1a)、反応温度、時間、及び反応溶媒を、それぞれ表 2 のように変更した以外は、実施例 1と同様にして、各生成物を合成した。

なお、表 2 中、「収率 / %」に関して、 ^{19}F -NMR 収率は、基質に基づく。丸括弧内は、単離収率である。

【0073】

【表 2】

基質	温度 / °C	時間 / h	溶媒	生成物	収率 / %
	60	24	(CH ₂ Cl) ₂		70
	60	24	(CH ₂ Cl) ₂		65(55)
	r.t.	2	CH ₂ Cl ₂		93(91)
	r.t.	3	CH ₂ Cl ₂		100(67)
	0	24	CH ₂ Cl ₂		(70)

10

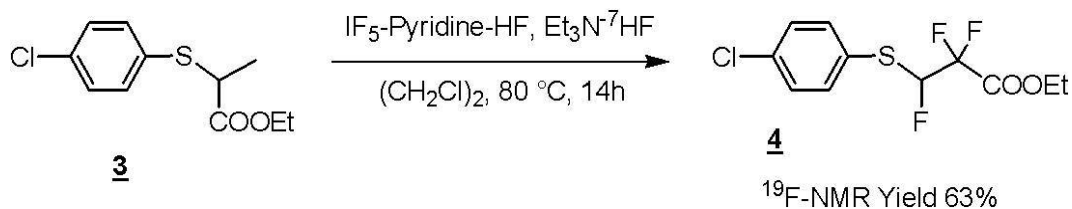
20

【 0 0 7 4 】

実施例 3

アルキルスルフィドのポリフッ素化反応

【化 1 5】



30

テフロン（商品名）製蓋付き反応容器にIF₅-ピリジン-HF(321 mg, 1 mmol)とジクロロエタン(2.0 mL)を入れ、室温で、そこにEt₃N·7HF の3滴(54 mg, 0.22 mmol)を加えた。続いて、基質 3 (122 mg, 0.5 mmol)を加えて、80 で14時間反応させた。反応混合物をポリ容器中の水(30 mL)にあけ、飽和NaHCO₃水で中和した後、エーテル抽出した。硫酸マグネシウムで脱水後、減圧で溶媒を除いた。残渣に内部標準(モノフルオロベンゼン)を加え、¹⁹F-NMRで生成物を定量した結果、63%収率で、トリフルオロ体 4 が生成していることがわかった。

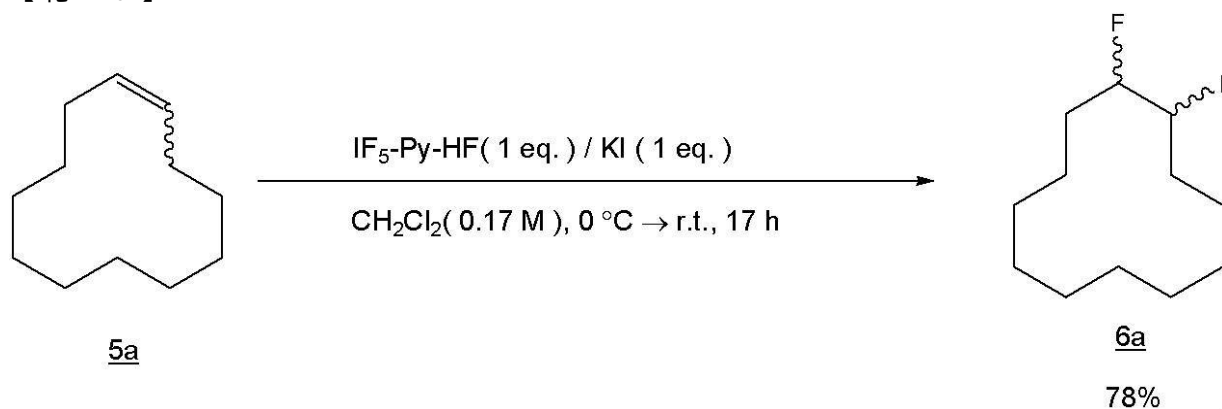
【 0 0 7 5 】

実施例 4

40

アルケンへの付加(1)

【化 1 6】



10

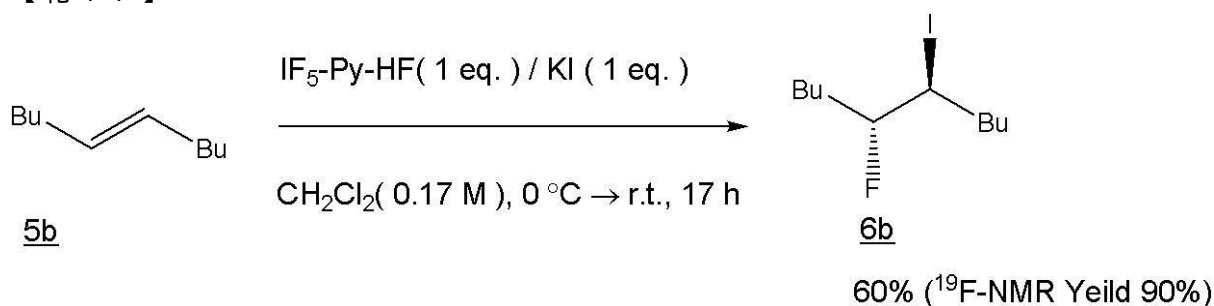
テフロン（商品名）製容器に基質（アルケン**5a**、0.5 mmol）、塩化メチレン（3 mL）、 IF_5 -ピリジン-HF（161 mg, 0.5 mmol）を入れ、 0°C で攪拌しながら、 KI （83 mg, 0.5 mmol）を加え、 0°C で30分、室温で17時間攪拌した。反応後、生成物**6a**を塩化メチレン抽出し、シリカゲルカラム（酢酸エチル - ヘキサン）で精製し、生成物**6a**を収率78%で得た。

【0076】

実施例 5

アルケンへの付加（2）

【化 1 7】



20

テフロン（商品名）製容器に基質（アルケン**5b**、0.5 mmol）、塩化メチレン（3 mL）、 IF_5 -ピリジン-HF（161 mg, 0.5 mmol）を入れ、 0°C で攪拌しながら、 KI （83 mg, 0.5 mmol）を加え、 0°C で30分間、及び室温で17時間攪拌した。反応後、生成物**6b**を塩化メチレン抽出し、シリカゲルカラム（酢酸エチル - ヘキサン）で精製し、生成物**6b**を収率60%で得た。 ^{19}F -NMR収率は、90%であった。

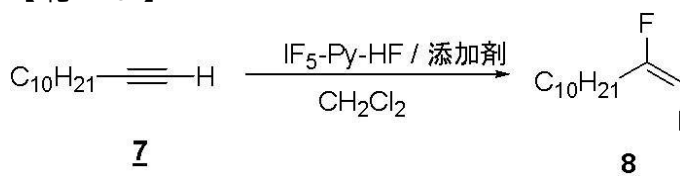
30

【0077】

実施例 6

アルキンへの付加

【化 1 8】



40

テフロン（商品名）製の容器にアルキン**7**（0.5 mmol）、 IF_5 -ピリジン-HF（1.0 mmol, 320 mg）、及びジクロロエタン（5 mL）を入れ、 0°C で20分攪拌した後、表3の添加剤（ヒドロキノン（1.0 mmol, 110 mg）、又はカテコール（1.0 mmol, 110 mg））を加え、更に 0°C で30分間、及び室温で12時間攪拌した。ジクロロエタン抽出後、シリカゲルカラム（酢酸エチル - ヘキサン）カラムクロマトにより単離精製した。生成物**8**の収率を表3に示した。

なお、表3中、「収率/%」に関して、 ^{19}F -NMR収率は、基質に基づく。丸括弧内は、単離収率である。

【0078】

50

【表 3】

<u>8</u>	
添加剤	収率/%
ヒドロキノン	82 (63)
カテコール	75

10

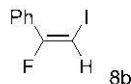
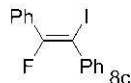
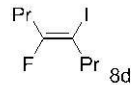
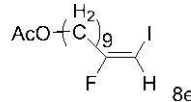
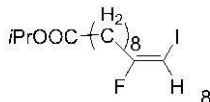
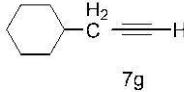
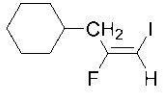
【0079】

実施例 7

実施例 6 の基質（化合物7）、 IF_5 -ピリジン-HF量、添加剤、時間、及び反応溶媒を、それぞれ表 4 のように変更した以外は、実施例 6 と同様にして、各生成物を合成した。

なお、表 4 中、「収率/%」に関して、 ^{19}F -NMR 収率は、基質に基づく。丸括弧内は、単離収率である。

【表 4】

基質	IF_5 -ピリジン-HF	添加剤	時間 / h	溶媒	生成物	収率/%
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 7b	1.5eq.	Hydroquinone 1.5eq.	9	CH_2Cl_2	 8b	56
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{Ph}$ 7c	2.0eq.	Hydroquinone 2.0eq.	15	CH_2Cl_2	 8c	90(72)
$\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{Pr}$ 7d	2.0eq.	Hydroquinone 2.0eq.	15	CH_2Cl_2	 8d	87
$\text{AcO}-(\text{CH}_2)_9-\text{C}\equiv\text{H}$ 7e	2.0eq.	Hydroquinone 2.0eq.	19	CH_2Cl_2	 8e	73
$i\text{PrOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}\equiv\text{H}$ 7f	2.0eq.	Hydroquinone 2.0eq.	20	CH_2Cl_2	 8f	72
 7g	2.0eq.	Hydroquinone 2.0eq.	20	CH_2Cl_2	 8g	67

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 69/92	(2006.01)	C 0 7 C 69/92	
C 0 7 C 67/31	(2006.01)	C 0 7 C 67/31	
C 0 7 C 323/52	(2006.01)	C 0 7 C 323/52	
C 0 7 C 23/02	(2006.01)	C 0 7 C 23/02	
C 0 7 C 17/02	(2006.01)	C 0 7 C 17/02	
C 0 7 C 19/16	(2006.01)	C 0 7 C 19/16	
C 0 7 C 21/18	(2006.01)	C 0 7 C 21/18	
C 0 7 C 22/08	(2006.01)	C 0 7 C 22/08	
C 0 7 C 22/00	(2006.01)	C 0 7 C 22/00	
C 0 7 C 69/145	(2006.01)	C 0 7 C 69/145	
C 0 7 C 67/287	(2006.01)	C 0 7 C 67/287	
C 0 7 C 69/65	(2006.01)	C 0 7 C 69/65	
C 0 7 C 67/307	(2006.01)	C 0 7 C 67/307	
C 0 7 C 43/192	(2006.01)	C 0 7 C 43/192	

(72)発明者 白井 淳
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 並川 敬
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 石原 寿美
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 原 正治
北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC30 BE53 BJ20 BJ50 BM10 BM30 BM71 BM72 BM74
BP20 BP30 EA12 EA21 GN08 GP02 GP03 KA30 KA31 TA04
TB55