

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



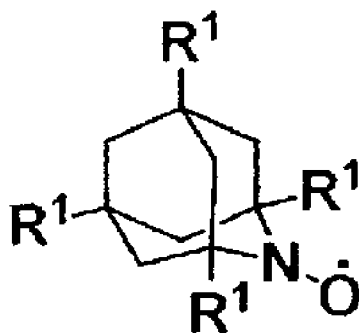
(10) 国際公開番号
WO 2012/132900 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 45/30 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
C07C 45/29 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 49/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056550
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)
- (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 2011-070389 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セン
トラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市
大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井村 英明
(IMURA, Hideaki). 岡本 正宗 (OKAMOTO,
Masamune). 高田 直門 (TAKADA, Naoto).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号
掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 3-DIFLUOROACETONE

(54) 発明の名称: 1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法



(1)

(57) Abstract: A process for producing 1,3-difluoroacetone according to the present invention comprises a step of oxidizing 1,3-difluoroisopropanol with an oxidizing agent in the presence of a polycyclic compound represented by formula (1). According to this production process, 1,3-difluoroacetone can be produced with high efficiency. (In the formula, R¹'s may be the same as or different from each other and independently represent an electronic-donating group; N-O represents N-O·, N-OH or N⁺(=O)X⁻; and X⁻ represents F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₂⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbCl₅⁻, SbF₆⁻, XeF₂⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, 4-CH₃C₆H₄SO₂O⁻ or CF₃SO₂O⁻.)

(57) 要約: 本発明の 1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法は、式 (1) で表される多環式化合物の存在下、1, 3-ジフルオロイソプロパノールを酸化剤で酸化する工程を含む。該製造方法では、効率よく 1, 3-ジフルオロアセトンを製造することができる。(式中、R¹は互いに同一でも異なってもよい電子供与基を表し、N-O は N-O· を表すか、N-OH を表すか、または N⁺(=O)X⁻ を表し、X⁻ は F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₂⁻、ClO₄⁻、IO₄⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₅⁻、SbF₆⁻、XeF₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CH₃CO₂⁻、CF₃CO₂⁻、4-CH₃C₆H₄SO₂O⁻ または CF₃SO₂O⁻ を表す。)

WO 2012/132900 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 1， 3－ジフルオロアセトンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多環式化合物を触媒とする 1， 3－ジフルオロイソプロパノール（本明細書において、「1， 3－DFIP」ということがある。）の酸化による 1， 3－ジフルオロアセトン（本明細書において、「1， 3－DFA」ということがある。）の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1， 3－ジフルオロアセトンは医薬原料として有用な化合物である。 1， 3－ジフルオロアセトンは、 1， 3－ジフルオロイソプロパノールを酸化して製造することができ、 $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4$ （非特許文献 1）や、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ， H_2SO_4 （非特許文献 2）による方法が知られている。

[0003] アルコールのケトン、アルデヒドなどへの酸化にこれらの重金属を使用する方法は環境への影響が懸念され、最近、触媒として 2， 2， 6， 6－テトラメチルピペリジン N－オキシル（本明細書において、「TEMPO」ということがある。）（非特許文献 3、特許文献 3）や、2－アザアダマンタン N－オキシル（本明細書において、「AZADO」ということがある。）または 1－メチル－AZADO（本明細書において、「1－Me－AZADO」ということがある。）（特許文献 1、 2）などのヘテロ環式化合物を用いる酸化が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：国際公開第 2006／001387 号パンフレット

特許文献 2：国際公開第 2009／145323 号パンフレット

特許文献 3：特開平 9－169685

非特許文献

[0005] 非特許文献1: Synthesis (1994) (7), 701-2

非特許文献2: Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry(1995), (7), 889-93

非特許文献3: J. Org. Chem. Vol.52, No.12, 1987, p.2559-2562

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1、2には、AZADOまたは1-Me-AZADOなどのヘテロ環多環式化合物を触媒として、アルコール類を酸化する方法が記載されているが、1, 3-DFIPなどの含フッ素イソプロパノールの酸化に関する記述はない。

[0007] 非特許文献3、特許文献3のTEMPOを触媒として用いる方法は、反応が十分には速くなく、触媒量を多く必要とする上に、満足しうる収量を得るには実質的に等モル以上のトリクロロイソシアヌル酸を必要とする。

[0008] そこで、本発明は、選択率のよい、効率的のよい1, 3-DFIAの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

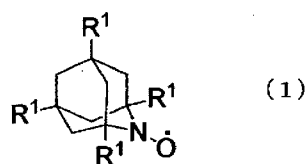
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、分子構造理論からはイソプロパノールのメチル基の水素原子をフッ素原子で置き換えると、HOMO-LUMOのエネルギーレベルが低下するので酸化しにくくなると予想されたが、1, 3-DFIPをAZADO触媒上で酸化すると、簡便かつ効率的に、1, 3-DFIAを合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は次の通りである。

[0011] [発明1]

下記式(1)で表される多環式化合物の存在下、1, 3-ジフルオロイソプロパノールを酸化剤で酸化する工程を含む、1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[化1]



(式中、 R^1 は互いに同一でも異なってもよい電子供与基を表し、 $N-O$ は $N-O\cdot$ を表すか、 $N-OH$ を表すか、または $N^+(=O)X^-$ を表し、 X^- は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_2^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $SbCl_5^-$ 、 SbF_6^- 、 XeF_2^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $4-CH_3C_6H_4SO_2O^-$ または $CF_3SO_2O^-$ を表す。)

[0012] [発明2]

多環式化合物が、2-アザアダマンタン N-オキシルまたは1-メチル-2-アザアダマンタン N-オキシルである、発明1の1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[0013] [発明3]

酸化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、N-クロロスクシンイミド、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、次亜塩素酸またはその塩、および過硫酸カリウムまたはその複塩から選ばれた1種以上の化合物である、発明1または2の1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[0014] [発明4]

酸化剤が、トリクロロイソシアヌル酸である、発明1～3の何れかの1, 3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[0015] 本発明によれば、有毒な重金属酸化物を必要とせずに、穏和な条件において効率よく酸化し、1, 3-ジフルオロアセトンをほぼ選択的に高収率で製造することができる。

発明を実施するための形態

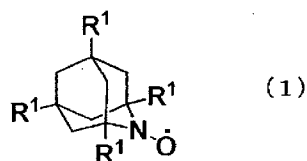
[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0017] 本発明の製造方法では、多環式化合物を触媒として、1, 3-DFIPを

酸化剤で酸化して 1, 3-DFA とすることができる。

[0018] 本発明の製造方法で触媒として用いる多環式化合物は、式 (1) で表される多環式化合物である。

[化2]



式 (1) 中、R¹は互いに同一でも異なってもよい電子供与基を表し、N-OはN-O・を表すか、N-OHを表すか、またはN⁺(=O)X⁻を表し、Xは一価のアニオンを表す。電子供与基としては、水素原子、フッ素原子、ヒドロキシ基、アルキル基(「R」と表すことがある。)、アルコキシ基などが挙げられる。X⁻はF⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₂⁻、ClO₄⁻、IO₄⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₅⁻、SbF₆⁻、XeF₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CH₃CO₂⁻、CF₃CO₂⁻、4-CH₃C₆H₄SO₂O⁻またはCF₃SO₂O⁻を表す。

[0019] アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基をいい、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が具体例として挙げられ、これらのうち炭素数1~3であるのが好ましく、メチル基であるのがより好ましい。また、環状のアルキル基としては、3員環から6員環までの単環または複合環構造を形成することができる。また、環はアルキル基によって任意に置換されていてもよい。例えば置換基としてシクロプロピル基、1-メチル

シクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル基等が具体例として挙げられ、これらのうち、シクロペンチル環、シクロヘキシル環またはノルボルネン環を有するものが好ましい。

[0020] アルコキシ基は、前記アルキル基(R)を用いてROで表される。好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基が挙げられる。

[0021] 特に好ましい多環式化合物としては、2-アザアダマンタン N-オキシル(AZADO)または1-メチル-2-アザアダマンタン N-オキシル(1-メチル-2-AZADO)が挙げられる。

[0022] これらの多環式化合物の製造方法は、国際公開第2009/145323号パンフレット等に記載され、例えば、1-Me-AZADOは、国際公開第2006/001387号パンフレット記載の方法で製造することができる。また、AZADO、1-Me-AZADO、1, 3-ジメチル-AZADOなどは市販品を入手することもできる。触媒を回収容易にするため、ゼオライト、シリカゲルに担持されたものでも良いし、ポリマーに組み込まれたものでも良い。

[0023] 酸化剤としては、トリクロロイソシアヌル酸、トリブロモシアヌル酸、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、トリクロロメラミン、トリブロモメラミン、ヘキサクロロメラミン、ヘキサブロモメラミン、次亜塩素酸またはその塩、次亜臭素酸またはその塩、過硫酸カリウムまたはその複塩(オキソン(Oxone)デュポン社)、ジクロロジメチルヒダントイン、塩素、または臭素などが挙げられる。これらのうち、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロジメチルヒダントインが好ましい。

[0024] 1, 3-ジフルオロイソプロパノールは、公知の方法で製造したものが使

用でき、例えば、クラウンエーテル溶媒中で、エピクロロヒドリンとKF・HFとを反応させて容易に合成可能である。

[0025] 本発明の製造方法は、溶媒の存在下または不存在下で行うが、溶媒の存在下で行うことが好ましい。出発原料である1, 3-D F I Pまたは目的化合物である1, 3-D F Aを溶媒として使用することもできる。溶媒は有機溶媒単独、水単独、水と有機の混合系でもよいが、1, 3-D F Aと溶媒との分離が容易であるので有機溶媒が好ましい。

[0026] 溶媒としては、原料、触媒の適度な溶解度、生成物との分離性、酸化反応に対する安定性等があれば使用できる。水、セロソルブ類（例えばメトキシエタノール、エトキシエタノール等）、非プロトン性極性有機溶媒類（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラメチルウレア、スルホラン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等）、エーテル類（例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、脂肪族炭化水素類（例えばペンタン、ヘキサン、c-ヘキサン、オクタン、デカン、デカリン、石油エーテル等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等）、フッ素系溶媒（例えばトリフルオロメチルベンゼンまたは（o-, m-またはp-）ビストリフルオロベンゼン等）、低級脂肪族酸エステル（例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等）、アルコキシアリカン類（例えばジメトキシエタン、ジエトキシエタン等）及びニトリル類（例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）、カルボン酸（例えば酢酸等）等の溶媒が挙げられる。これらの内で、脂肪族炭化水素類（例えばペンタン、ヘキサン、c-ヘキサン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、メシチレン、等）、ハロゲン化炭化水素類（例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、フッ素系溶媒（例えばトリフル

オロメチルベンゼンまたは（*o*-、*m*-または*p*-）ビストリフルオロベンゼン等）が好ましい。また、その中でも、ジクロロメタンが好ましい。さらに、原料である 1, 3-DFIP、生成物である 1, 3-DF A を使用することもできる。

[0027] 出発原料である 1, 3-DFIP の溶媒中の濃度は、1, 3-DFIP を溶媒として用いる場合以外は、好ましくは 1～99 質量%であり、5～50 質量%がより好ましい。

[0028] 本発明の製造方法において、pH調整剤を添加することもできる。pH調整剤としては、特に限定されないが、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどがあげられる。反応液は酸性から弱アルカリ性にpH制御することが好ましい。強アルカリ条件とするのは、二量体が生成し、または、分子内脱HF反応が生じてモノフルオロ化合物が副生する虞があるので好ましくない。

[0029] 反応温度は、-50℃～+100℃であり、-50℃～+50℃が好ましく、0℃から20℃がより好ましい。-50℃未満では反応が遅くなることがあり、+100℃以上では、反応制御が困難となり、または副反応がおこることがあり好ましくない。反応は、常圧（大気圧）で行えるが、必要に応じて、0.001～10 MPaでも実施できる。通常は、室温で、常圧が行なうのが好ましい。

[0030] 反応時間は反応条件により必ずしも一定しないが、通常1分～100時間であり、好ましくは5分～24時間である。

[0031] 本発明の製造方法では、反応試剤、副資材の添加の方法は特に限られず、非常に小さなスケールの場合、1, 3-DFIP、酸化剤、触媒、溶媒等を同時に仕込んで反応することも可能であるが、反応の進行に応じて、逐次的または連続的に酸化剤を添加することは反応のコントロールができ、安全であるので好ましい。

[0032] 反応の進行はガスクロマトグラフ、¹H-NMRまたは¹⁹F-NMRで出発原

料の消費または生成物の増加を監視して知ることができる。反応の完了後、反応器内の反応混合物から 1, 3-DFA を取り出すには、一般的な有機化学の手法を用いればよく、溶媒の留去、抽出、蒸留、濾過、デカント、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製操作により、単離することができる。

[0033] 例えば、次の様な蒸留により行うことができる。反応混合物をそのまま、または反応混合物に水を添加したのち減圧条件下で蒸留する。添加する水の量に制限はない。減圧蒸留を行う際の圧力は、蒸留装置に依存するが 3000~70000 Pa で行える。蒸留時の 1, 3-DFA 留分の留出温度（蒸留塔の塔頂温度）は前記圧力条件下では、90℃以下である。蒸留時の圧力を調節して留出温度を 30~75℃とすると、1, 3-ジフルオロアセトンの分解が十分抑制され、かつ工業的な操作も容易となる。

[0034] 留出物には 1, 3-ジフルオロアセトンの他に水を含むことがある。この水を除くためには、一般的な有機合成の精製の手法を用いればよく、特に限定されない。例えば固体の乾燥剤を添加して水分を乾燥剤に吸着させる。乾燥剤としては、無水塩化カルシウム、ゼオライト、無水硫化マグネシウムなど、汎用の乾燥剤を用いれば良い。また低沸点溶媒としては、ジエチルエーテル、ターシャリーブチルメチルエーテルなどのエーテル類を使用すると、溶媒留去を行い易く好ましい。

[0035] 本発明の製造方法で用いる触媒（多環式化合物）の量は、1, 3-DFI P に対して好ましくは 0.01 モル%~50 モル%、より好ましくは 0.1 モル%~10 モル%である。

[0036] 本発明の製造方法で用いる酸化剤の量としては、1, 3-DFI P に対して 1 モル%~100 モル%、好ましくは、1 モル%~50 モル%である。

実施例

[0037] 以下に、実施例を以て本発明を説明するが、本発明はこれらの実施態様に限られない。

[0038] [実施例 1]

ドライアイスで冷却したコンデンサーと温度計を備えた 300 mL 四つ口フ

ラスコに、1, 3-ジフルオロイソプロピルアルコール (1, 3-DFIP) 9.61 g (0.1 mol)、ジクロロメタン 200 mL、内部標準物質として p-トリフルオロメチルベンゾトリフルオライド (PTF-TFM) 7.16 g (0.03 mol) を加え、氷水浴に浸して攪拌、冷却した。AZADO 0.024 g (0.16 mol%) を加え均一溶解した時、¹⁹F-NMR 測定したところ、1, 3-DFIP / PTF-TFM 比 (モル比) が 0.8481 であった。その後 2.5 時間に亘り、トリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) 17.61 g (0.076 mol) を 1.80~2.08 g ずつ 9 回に分けて添加した。TCCA 添加終了後、室温で 30 分熟成したのち、ガスクロマトグラフ分析したところ、1, 3-DFIP の変換率は 99.3% であった。反応液を ¹⁹F-NMR 測定したところ、1, 3-DFIP の変換率は 99.1% であった。1, 3-ジフルオロアセトン (1, 3-DF A) / PTF-TFM 比が 0.8289 で 1, 3-DF A 収率が 96.8% であった。モノフルオロアセトンは認められなかった。

[¹⁹F-NMR (CDCl₃, 標準物質 CCl₃F)]

1, 3-DFIP: -234.2 ppm (2F, dt, J_{F-H} = 48.8 Hz, J_{F-H} = 18.3 Hz)

1, 3-DF A: -239.6 ppm (2F, t, J_{F-H} = 45.8 Hz)

PTF-TFM: -63.6 ppm (6F, s)

[0039] [比較例 1]

コンデンサーを備えた、50 mL 二口フラスコに、1, 3-DFIP 0.48 g (0.005 mol)、ジクロロメタン 20 mL、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン N-オキシド (TEMPO) 0.008 g (1 mol%)、TCCA 1.22 g (0.0053 mol) を添加し、室温下、6 時間攪拌したのち、ガスクロマトグラフ分析したところ、1, 3-DF A の収率は 69% であった。

産業上の利用可能性

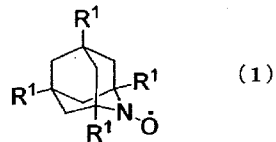
[0040] 本発明の製造方法は、1，3－D F Aの工業的製造に適用できる。

[0041] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される多環式化合物の存在下、1,3-ジフルオロイソプロパノールを酸化剤で酸化する工程を含む、1,3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[化3]



(式中、 R^1 は互いに同一でも異なってもよい電子供与基を表し、 $N-O$ は $N-O\cdot$ を表すか、 $N-OH$ を表すか、または $N^+ (=O)X^-$ を表し、 X^- は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_2^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $SbCl_5^-$ 、 SbF_6^- 、 XeF_2^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $4-CH_3C_6H_4SO_2O^-$ または $CF_3SO_2O^-$ を表す。)

[請求項2] 多環式化合物が、2-アザアダマンタン N-オキシルまたは1-メチル-2-アザアダマンタン N-オキシルである、請求項1に記載の1,3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[請求項3] 酸化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、N-クロロスクシンイミド、4-メチルモルホリン N-オキシド、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、次亜塩素酸またはその塩、および過硫酸カリウムまたはその複塩から選ばれた1種以上の化合物である、請求項1または2に記載の1,3-ジフルオロアセトンの製造方法。

[請求項4] 酸化剤が、トリクロロイソシアヌル酸である、請求項1～3の何れか1項に記載の1,3-ジフルオロアセトンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/30(2006.01)i, C07C45/29(2006.01)i, C07C49/167(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C45/30, C07C45/29, C07C49/167, B01J31/02, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-55289 A (Central Glass Co., Ltd.), 26 February 2003 (26.02.2003), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	WO 2006/001387 A1 (Tohoku University), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; tables 2 to 3; paragraph [0072] & US 2007/0232838 A1 & EP 1775296 A1	1-4
Y	M.Shibuya et al, 2-Azaadamantane N-Oxyl (AZADO) and 1-Me-AZADO: Highly Efficient Organocatalysts for Oxidation of Alcohols, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(26), 8412-8413, Table 3	1-4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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
06 June, 2012 (06.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M.Tomizawa et al, Highly Enantioselective Organocatalytic Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols Using Chirally Modified AZADOs, Organic Letters, 2009, 11(8), 1829-1831, Table 1, 2	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/30 (2006.01)i, C07C45/29 (2006.01)i, C07C49/167 (2006.01)i, B01J31/02 (2006.01)n, C07B61/00 (2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C07C45/30, C07C45/29, C07C49/167, B01J31/02, C07B61/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 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 請求項の番号
Y	JP 2003-55289 A (セントラル硝子株式会社) 2003.02.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2006/001387 A1 (国立大学法人東北大学) 2006.01.05, 特許請求の範囲、表 2 ~ 3、【0072】 & US 2007/0232838 A1 & EP 1775296 A1	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 3 5 6

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 請求項の番号
Y	M. Shibuya et al, 2-Azaadamantane N-Oxyl (AZADO) and 1-Me-AZADO: Highly Efficient Organocatalysts for Oxidation of Alcohols, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(26), 8412-8413, Table3	1-4
Y	M. Tomizawa et al, Highly Enantioselective Organocatalytic Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols Using Chirally Modified AZADOs, Organic Letters, 2009, 11(8), 1829-1831, Table 1,2	4