

(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2010-53046

(P2010-53046A)

(43) 公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 319/22 (2006.01)	C O 7 C 319/22	4 H O O 6
C O 7 C 321/14 (2006.01)	C O 7 C 321/14	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-216917 (P2008-216917)	(71) 出願人	000004307
(22) 出願日	平成20年8月26日 (2008.8.26)		日本曹達株式会社
			東京都千代田区大手町2丁目2番1号
		(74) 代理人	100107984
			弁理士 廣田 雅紀
		(74) 代理人	100102255
			弁理士 小澤 誠次
		(74) 代理人	100096482
			弁理士 東海 裕作
		(74) 代理人	100123168
			弁理士 大▲高▼ とし子
		(74) 代理人	100120086
			弁理士 ▲高▼津 一也
		(74) 代理人	100131093
			弁理士 堀内 真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化ジスルフィド化合物の製造方法

(57) 【要約】

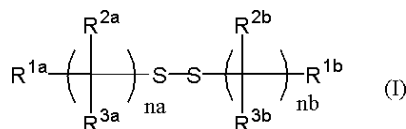
【課題】

ハロゲン化ジスルフィド化合物を原料とするフッ化ジスルフィド化合物の製造方法において、フッ化ジスルフィド化合物の収率を向上させることのできる製造法を提供すること。

【解決手段】

式 (I)

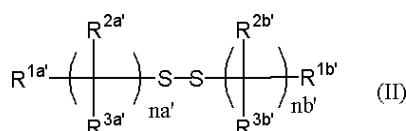
【化 1】



10

で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物を、イオン性液体中、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物と反応させることを特徴とする、式 (II)

【化 2】



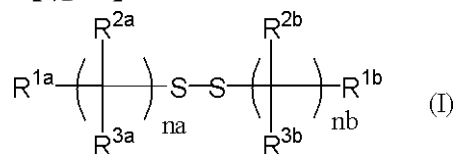
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

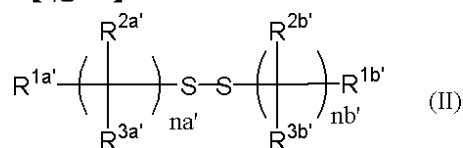
式 (I)

【化 1】



(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}1 - \text{C}6$ アルキル基又は $\text{C}6 - \text{C}10$ アリール基を示し、 n_a 及び n_b は、夫々独立して、 $1 \sim 20$ のいずれかの整数を示す。 n_a 及び n_b が、夫々 2 以上の場合、 R^{2a} 同士、 R^{2b} 同士、 R^{3a} 同士及び R^{3b} 同士は同一でも相異なっているもよい。但し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} のうち、少なくとも 1 つはフッ素原子以外のハロゲン原子を示す) で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物を、イオン性液体中、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物と反応させることを特徴とする、式 (II)

【化 2】

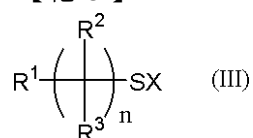


(式中、 $\text{R}^{1a'}$ 、 $\text{R}^{2a'}$ 、 $\text{R}^{3a'}$ 、 $\text{R}^{1b'}$ 、 $\text{R}^{2b'}$ 及び $\text{R}^{3b'}$ は、夫々独立して、水素原子、フッ素原子、 $\text{C}1 - \text{C}6$ アルキル基又は $\text{C}6 - \text{C}10$ アリール基を示し、 $n_{a'}$ 及び $n_{b'}$ は、夫々独立して、 $1 \sim 20$ のいずれかの整数を示す。 $n_{a'}$ 及び $n_{b'}$ が、夫々 2 以上の場合、 $\text{R}^{2a'}$ 同士、 $\text{R}^{2b'}$ 同士、 $\text{R}^{3a'}$ 同士及び $\text{R}^{3b'}$ 同士は同一でも相異なっているもよい。但し、 $\text{R}^{1a'}$ 、 $\text{R}^{2a'}$ 、 $\text{R}^{3a'}$ 、 $\text{R}^{1b'}$ 、 $\text{R}^{2b'}$ 及び $\text{R}^{3b'}$ のうち、少なくとも 1 つはフッ素原子を示す) で表されるフッ化ジスルフィド化合物の製造方法。

【請求項 2】

式 (I) で表される化合物が、式 (III)

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}1 - \text{C}6$ アルキル基又は $\text{C}6 - \text{C}10$ アリール基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 n は $1 \sim 20$ のいずれかの整数を示す。 n が 2 以上の場合、 R^2 同士、 R^3 同士は同一でも相異なっているもよい。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、少なくとも 1 つはフッ素以外のハロゲン原子を示す) で表される化合物の少なくとも 1 種を光照射することにより得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載のフッ化ジスルフィド化合物の製造方法。

【請求項 3】

式 (I) で表される化合物中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} が、ハロゲン原子であって、これ等のうちの少なくとも 1 つはフッ素原子以外のハロゲン原子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフッ化ジスルフィド化合物の製造方法。

【請求項 4】

イオン性液体が、イミダゾリウム塩又は第 4 級アンモニウム塩であることを特徴とする

請求項 1～3 のいずれかに記載のフッ化ジスルフィド化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化ジスルフィド化合物からフッ化ジスルフィド化合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

医農薬やポリマー原料、有機合成用の触媒等として使用されるトリフルオロメタンスルホン酸（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）等のハロゲン化スルホン酸の合成法の一つとして、以下の方法が知られている。

CCl_3SCl 等のスルフェニルハライド化合物を溶媒中で光照射することにより $\text{CCl}_3\text{SSCCl}_3$ 等のハロゲン化ジスルフィド化合物を製造し、次いで、 NaF 、 KF 等のアルカリ金属フッ化物と反応させて CF_3SSCF_3 等のフッ化ジスルフィド化合物を製造し、その後、酸化、加水分解を経て $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 等のハロゲン化スルホン酸を製造する。

ここで、 $\text{CCl}_3\text{SSCCl}_3$ とアルカリ金属フッ化物との反応は、従来、スルホランのような非プロトン性極性溶媒中で行われており、フッ化ジスルフィド化合物の収率は高くはなかった（非特許文献 1）。そのため、フッ化ジスルフィド化合物の収率の向上のための改善手段が望まれていた。

【非特許文献 1】*Synthesis*、1972 年、310 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、ハロゲン化ジスルフィド化合物を原料とするフッ化ジスルフィド化合物の製造方法において、フッ化ジスルフィド化合物の収率を向上させることできる製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

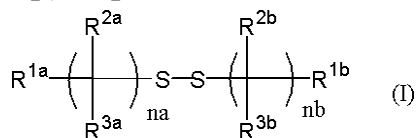
本発明者らは、 CCl_3SCl を原料として $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を製造する研究を行う過程において、 CCl_3SCl を光照射等により $\text{CCl}_3\text{SSCCl}_3$ を製造した後、イオン性液体中で NaF により CF_3SSCF_3 に変換することにより、 CF_3SSCF_3 の収率が大幅に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち本発明は、

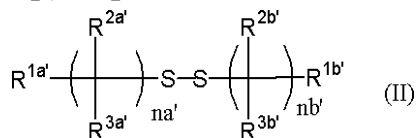
式（I）

【化 1】



（式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}1-\text{C}6$ アルキル基又は $\text{C}6-\text{C}10$ アリール基を示し、 na 及び nb は、夫々独立して、1～20 のいずれかの整数を示す。 na 及び nb が、夫々 2 以上の場合、 R^{2a} 同士、 R^{2b} 同士、 R^{3a} 同士及び R^{3b} 同士は同一でも相異なってもよい。但し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} のうち、少なくとも 1 つはフッ素原子以外のハロゲン原子を示す）で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物を、イオン性液体中、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物と反応させることを特徴とする、式（II）

【化 2】



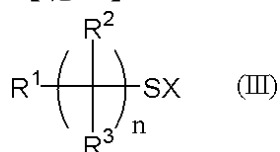
(式中、 $R^{1a'}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{1b'}$ 、 $R^{2b'}$ 及び $R^{3b'}$ は、夫々独立して、水素原子、フッ素原子、 $C1-C6$ アルキル基又は $C6-C10$ アリール基を示し、 na' 及び nb' は、夫々独立して、 $1 \sim 20$ のいずれかの整数を示す。 na' 及び nb' が、夫々2以上の場合、 $R^{2a'}$ 同士、 $R^{2b'}$ 同士、 $R^{3a'}$ 同士及び $R^{3b'}$ 同士は同一でも相異なっているてもよい。但し、 $R^{1a'}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{1b'}$ 、 $R^{2b'}$ 及び $R^{3b'}$ のうち、少なくとも1つはフッ素原子を示す) で表されるフッ化ジスルフィド化合物の製造方法に関する。

10

【0006】

また、本発明は、式 (I) で表される化合物を、式 (III)

【化 3】



20

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C1-C6$ アルキル基又は $C6-C10$ アリール基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 n は $1 \sim 20$ のいずれかの整数を示す。 n が2以上の場合、 R^2 同士、 R^3 同士は同一でも相異なっているてもよい。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、少なくとも1つはフッ素以外のハロゲン原子を示す) で表される化合物の少なくとも1種を光照射することにより製造する方法を包含する。

また、本発明は、式 (I) で表される化合物中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} がハロゲン原子であって、これらのうちの少なくとも1つがフッ素原子以外のハロゲン原子であるものが好適に使用される。さらに、本発明はイオン性液体として、イミダゾリウム塩又は第4級アンモニウム塩が好適に使用される。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明により、フッ化ジスルフィド化合物を収率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、イオン性液体中で、式 (I) で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物をアルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物と反応させて式 (II) で表されるフッ化ジスルフィド化合物に変換することの特徴とする。

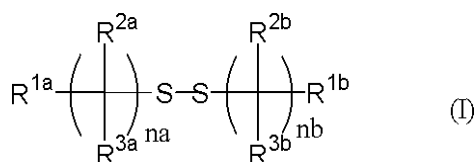
本発明の詳細は以下のとおりである。

40

【0009】

1) 式 (I) で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物

【化 4】



ここで、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2b} 及び R^{3b} は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C1-C6$ アルキル基又は $C6-C10$ アリール基を示す。

50

「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

「C 1－C 6アルキル基」は、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、s－ブチル基、i－ブチル基、t－ブチル基、n－ペンチル基、n－ヘキシル基等が挙げられる。

「C 6－C 10アリール基」は、単環又は多環のアリール基を意味する。ここで、多環アリール基の場合は、完全不飽和に加え、部分飽和の基も包含する。例えばフェニル基、ナフチル基、アズレニル基、インデニル基、インダニル基、テトラリニル基等が挙げられる。

上記「C 1－C 6アルキル基」及び「C 6－C 10アリール基」は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、

フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；

メチル基、エチル基、n－プロピル基、i－プロピル基等のアルキル基；

シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、

ビニル基、アリル基等のアルケニル基；

エチニル基、1－プロピニル基等のアルキニル基；

フェニル基、ナフチル基等のアリール基；、

メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基等のアルコキシ基；

2－チエニル基、2－フリル基、2－ピロール基等の複素環基；等が挙げられ、これ等のうちの少なくとも1種を少なくとも1つ置換基として有することができる。

n a及びn bは、夫々独立して、1～20の整数を示す。n a及びn bは、夫々2以上の場合、R^{2 a}同士、R^{2 b}同士、R^{3 a}同士及びR^{3 b}同士は同一でも相異なってもよい。また、R^{1 a}、R^{2 a}、R^{3 a}、R^{1 b}、R^{2 b}及びR^{3 b}のうち、少なくとも1つはフッ素原子以外のハロゲン原子を示す。

【0010】

式（I）で表される化合物としては、具体的に、

CCl₃SSCCl₃、CCl₂(F)SSCCl₂(F)、CBr₃SSCCBr₃、CI₃SSCCI₃、CBr₃SSCCl₃、CCl₃CH₂SSCH₂CF₃、CH(CI)₂SSCH(CI)₂、CCl₂(CH₃)SSCCl₂(CH₃)、CCl₂(Ph)SSCCl₂(Ph)、CCl(Ph)₂SSCl(Ph)₂、CCl₃C(CH₃)(Ph)SSC(CH₃)(Ph)CCl₃、CH₂(CI)CH(Ph)SSCH(Ph)CH₂(CI)、CCl₃CH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂CCl₃、CCl₃SSCH₂CCl₃、CCl₃SSCH(CI)₂等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。ここでPhはPhenylを示す。

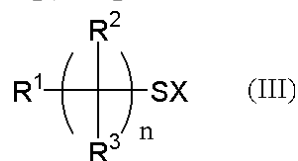
本発明においては、式（I）で表される化合物中、好ましくは、R^{1 a}、R^{2 a}、R^{3 a}、R^{1 b}、R^{2 b}及びR^{3 b}がハロゲン原子であって、これらのうちの少なくとも1つはフッ素原子以外のハロゲン原子であるものが挙げられ、例えば、CCl₃SSCCl₃、CBr₃SSCCBr₃などが挙げられる。

【0011】

・式（I）で表される化合物の製造法

式（I）で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物は、例えば、式（III）

【化5】



（式中、R¹、R²及びR³は、夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、C 1－C 6アルキル基又はC 6－C 10アリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは1～20のいずれかの整数を示す。nが2以上の場合、R²同士、R³同士は同一でも相異なってもよい。但し、R¹、R²及びR³のうち、少なくとも1つはフッ素以外のハロゲン原

子を示す)で表されるスルフェニルハライド化合物の少なくとも1種を溶媒中で光照射することにより得ることができる。

式(III)において、「ハロゲン原子」、「C1-C6アルキル基」及び「C6-C10アリール基」は、上記式(I)における「ハロゲン原子」、「C1-C6アルキル基」及び「C6-C10アリール基」と同様のものを例示することができる。

ここで、光照射は、水銀ランプまたはタングステンランプ等を光源として反応器内に設置し行うことができる。

また、式(I)で表されるハロゲン化ジスルフィド化合物は、式(III)で表される化合物を式： $C(S)Z_2$ (式中、Zはフッ素原子以外のハロゲン原子を示す)と反応させることによって得ることができる。

式(III)で表されるスルフェニルハライド化合物としては、具体的には、

CCl_3SCl 、 $CCl_2(F)SCl$ 、 $CH(Cl)_2SCl$ 、 $CH(Cl)_2CCl_2SCl$ 、 CBr_3SBr 、 $CBr_2(Cl)SCl$ 、 $CF_2(Cl)SCl$ 、 $CH_2(Cl)CCl_2SCl$ 、 CCl_3SF 、 CCl_3SBr 、 CCl_3SI 、 $CCl_2(Ph)SCl$ 、 $CCl(Ph)_2SCl$ 、 $CCl_3C(CH_3)(Ph)SCl$ 、 $CH_2(Cl)CH(Ph)SCl$ 、 $CCl_3CH_2CH_2CH_2SCl$ 、 $CCl_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SCl$ 等が挙げられ、これらのうちの、1種又は2種以上の混合物を使用することができる。好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 がフッ素以外のハロゲン原子である化合物であり、特に CCl_3SCl が好ましい。

式(III)で表されるスルフェニルハライド化合物と溶媒とのモル比は、特に制限はないが、1:2.5~3.4が好ましい。

また、反応温度は40~70℃、反応時間は1~9時間が好ましい。

【0012】

2) アルカリ金属又はアルカリ土類金属フッ化物

式(I)で表される化合物のハロゲンをフッ素置換するために使用され、アルカリ金属フッ化物としては LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 等、アルカリ土類金属フッ化物としては BaF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 SrF_2 等が挙げられる。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属フッ化物の使用量は、式(I)で表される化合物の種類により異なるが、通常、ハロゲン原子1個に対して1~10当量、好ましくは1.0~1.1当量使用される。

【0013】

3) イオン性液体

イオン性液体とは、通常、有機カチオン種とアニオン種とから構成される塩であり、その融点が100℃以下程度であり、300℃程度の高温度まで安定で液体状態を保つ化合物である。イオン性液体としては、例えばアルキル置換イミダゾリウム塩、アルキル置換ピリジニウム塩、第四級アンモニウム塩、第四級ホスフォニウム塩、第三級スルホニウム塩等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。好ましくは、アルキル置換イミダゾリウム塩、アルキル置換ピリジニウム塩および第四級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、なかでもアルキル置換イミダゾリウム塩又は第四級アンモニウム塩が好ましい。

【0014】

アルキル置換イミダゾリウム塩とは、通常、イミダゾリン環上の少なくとも一つの窒素原子が置換されていてもよいアルキル基と結合したイミダゾリウムカチオンと、例えばテトラフルオロボレートアニオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、ビス(パーフルオロアルカンスルホニル)アミドアニオン、アルキルカルボキシレートアニオン、アルカンスルホネートアニオン等のアニオン種とから構成される塩である。ここで、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基等の炭素数1~8のアルキル基が挙げられる。これらアルキル基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~8のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン

10

20

30

40

50

原子；等の基で置換されていてもよい。かかる基で置換されたアルキル基の具体例としては、クロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。かかる置換されていてもよいアルキル基は、イミダゾリン環上の炭素原子にも結合していてもよい。

【0015】

アルキル置換イミダゾリウム塩の具体例としては、1-メチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-メトキシエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3, 5-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジエチル-5-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート等のアルキル置換イミダゾリウムテトラフルオロボレートおよび前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンが塩化物イオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムクロリド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンが臭化物イオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムブロミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヨウ化物イオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムヨードaid；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヘキサフルオロホスフェートアニオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミドアニオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルキルカルボキシレートアニオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムアルキルカルボキシレート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルカンシルホネートアニオンに代わったアルキル置換イミダゾリウムアルカンシルホネート；等が挙げられる。

【0016】

アルキル置換ピリジニウム塩とは、通常、ピリジン環上の窒素原子が前記置換されていてもよいアルキル基と結合したピリジニウムカチオンと、前記アニオン種とから構成される塩である。その具体例としては、N-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-イソブチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-ペンチルピリジニウムテトラフルオロボレート等のアルキル置換ピリジニウムテトラフルオロボレートおよび前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンが塩化物イオンに代わったアルキル置換ピリジニウムクロリド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンが臭化物イオンに代わったアルキル置換ピリジニウムブロミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヨウ化物イオンに代わったアルキル置換ピリジニウムヨードaid；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヘキサフルオロホスフェートアニオンに代わったアルキル置換ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミドアニオンに代わったアルキル置換ピリジニウムビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルキルカルボキシレートに代わったアルキル置換ピリジニウムアルキルカルボキシレート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルカンシルホネートアニオンに代わったアルキル置換ピリジニウムアルカンシルホネート；等が挙げられる。

【0017】

第四級アンモニウム塩とは、通常、同一または相異なる前記置換されていてもよいアル

10

20

30

40

50

キル基 4 つと窒素原子とから構成されるアンモニウムカチオンと、前記アニオン種とから構成される塩である。その具体例としては、トリメチルペンチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルヘキシルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルヘプチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルオクチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルペンチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の第四級アンモニウムテトラフルオロボレートおよび前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヘキサフルオロホスフェートアニオンに代わった第四級アンモニウムヘキサフルオロホスフェート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミドアニオンに代わった第四級アンモニウムビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルキルカルボキシレートアニオンに代わった第四級アンモニウムアルキルカルボキシレート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルカンシルホネートアニオンに代わった第四級アンモニウムアルカンシルホネート；トリエチルアミントリヒドロフルオリド等のトリアルキルアミンヒドロフルオリド等が挙げられる。

10

【0018】

第四級ホスフォニウム塩とは、通常、同一または相異なる前記置換されていてもよいアルキル基 4 つとリン原子とから構成されるホスフォニウムカチオンと、前記アニオン種とから構成される塩である。その具体例としては、トリメチルペンチルホスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスフォニウムテトラフルオロボレートの第四級ホスフォニウムテトラフルオロボレートおよび前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヘキサフルオロホスフェートアニオンに代わった第四級ホスフォニウムヘキサフルオロホスフェート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミドアニオンに代わった第四級ホスフォニウムビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルキルカルボキシレートアニオンに代わった第四級ホスフォニウムアルキルカルボキシレート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルカンシルホネートアニオンに代わった第四級ホスフォニウムアルカンシルホネート；等が挙げられる。

20

【0019】

第三級スルホニウム塩とは、通常、同一または相異なる前記置換されていてもよいアルキル基 3 つとイオウ原子とから構成されるスルホニウムカチオンと、前記アニオン種とから構成される塩である。その具体例としては、トリエチルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリブチルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリプロピルスルホニウムテトラフルオロボレート等の第三級スルホニウムテトラフルオロボレートおよび前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがヘキサフルオロホスフェートアニオンに代わった第三級スルホニウムヘキサフルオロホスフェート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミドアニオンに代わった第三級スルホニウムビス（パーフルオロアルカンシルホニル）アミド；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルキルカルボキシレートアニオンに代わった第三級スルホニウムアルキルカルボキシレート；前記各化合物のテトラフルオロボレートアニオンがアルカンシルホネートアニオンに代わった第三級スルホニウムアルカンシルホネート；等が挙げられる。

30

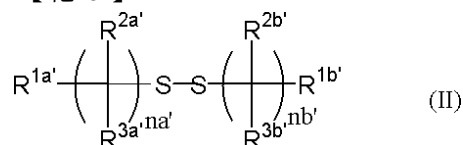
40

イオン性液体の使用量は、特に制限されないが、式（I）で表される化合物 1 モルに対して、通常、0.1 L～10 L、好ましくは、0.4 L～2.0 Lである。

【0020】

4) 式（II）で表されるフッ素化ジスルフィド化合物

【化 6】



50

ここで、 $R^{1a'}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{1b'}$ 、 $R^{2b'}$ 及び $R^{3b'}$ は、夫々独立して、水素原子、フッ素原子、 $C1-C6$ アルキル基又は $C6-C10$ アリール基を示し、「 $C1-C6$ アルキル基」及び「 $C6-C10$ アリール基」は、式 (I) で表される化合物における例示と同様のものを例示することができる。

$n a'$ 及び $n b'$ は、夫々独立して、1～20の整数を示す。 $n a'$ 及び $n b'$ が、夫々2以上の場合、 $R^{2a'}$ 同士、 $R^{2b'}$ 同士、 $R^{3a'}$ 同士及び $R^{3b'}$ 同士は同一でも相異なっているもよい。但し、 $R^{1a'}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{1b'}$ 、 $R^{2b'}$ 及び $R^{3b'}$ のうち、少なくとも1つはフッ素原子を示す

式(II)で表される化合物としては、具体的には、

CF_3SSCF_3 、 $CF_3CH_2SSCH_2CF_3$ 、 $CH(F)_2SSCH(F)_2$ 、 $CF_2(Ph)SSCF_2(Ph)$ 、 $CF(Ph)_2SSF(Ph)_2$ 、 $CF_3C(CH_3)(Ph)SSC(CH_3)(Ph)CF_3$ 、 $CH_2(F)CH(Ph)SSCH(Ph)CH_2(F)$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2SSCH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3SSCH_2CF_3$ 、 $CF_3SSCH(F)_2$ 等が挙げられる。

【0021】

5) 反応

本発明の反応方法は、通常、以下のようにして行われる。

即ち、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物とイオン性液体との混合物中に、式 (I) で表される化合物を滴下などの方法により添加して、加熱する。加熱は、昇温しながら行うのが好ましく、室温から所定の温度まで、あるいは100℃以上の温度から所定の温度まで昇温する。式 (I) で表される化合物とイオン性液体との混合物中にアルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物を添加することも可能である。

昇温後の温度範囲は、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物及びイオン性液体の種類と量によって適宜選択されるが、通常、50～250℃、好ましくは100～200℃の範囲である。

また、反応時間は式 (I) で表される化合物、アルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物及びイオン性液体の種類と量、さらに反応温度などで異なるが、通常1時間～10時間、好ましくは2～4時間の範囲である。

[実施例]

【0022】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。略号は以下のとおりである。

[bmim] [BF₄] : 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

PCMM : trichloromethanesulfonyl chloride (CCl₃SOCl)

PCDS : bis(trichloromethyl)disulfide (CCl₃SSCCl₃)

PFD S : bis(trifluoromethyl)disulfide (CF₃SSCF₃)

【0023】

[参考例1～3] PCDSの製造

反応容器にPCMMとシクロヘキサンとを表に記載の量仕込み、高圧水銀ランプ（理工科学産業株式会社製UVL-400HA、波長365 nm）を用いて、表に記載の条件下で照射した。照射終了後、減圧蒸留してPCDSを単離した。

【表 1】

	反応条件				PCDS
	PCMM (mol)	シクロヘキ サン (eq.)	温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (%)
参考例 1	0.135	3.4	40	2	90.6
2	0.542	3.4	50	2	89.9
3	0.135	3.4	64	1	89.9

【実施例 1】

10

【0024】

冷却管の先にガス捕集袋を取り付けた半月型攪拌羽根付き反応容器をオイルバスに入れて使用した。反応容器内を N_2 ガスで置換後、室温下で、 NaF (PCDSに対して6.075 eq.) と $[bmim][BF_4]$ (PCDSに対して0.89 L/mol) を仕込み、攪拌を開始した。オイルバスを130℃まで昇温し、PCDS 0.008 mol を滴下ロートから滴下した。その後、速やかにオイルバスを199℃まで昇温し、捕集袋に生成したガスを捕集した。滴下ロートから小流量の N_2 ガスを導入し、捕集袋が満タンになった後、 N_2 ガスを停止し、ガスを採取してGCにより分析した。

収率は以下のようにして算出した。

$$PCDS \text{ 仕込み量 (mol) } = PCDS \text{ 仕込み量 (g) } \times GC \text{ 分析値 (a\%) } / 100 / 185.89 \text{ (MW)} \cdots (A)$$

$$\text{捕集した全成分の量 (mol) } = \text{捕集ガス量 (L) } / 273 \text{ (K) } + \text{ガス化温度 (K) } \times 273 \text{ (K) } / 22.4 \text{ (L)} \cdots (B)$$

$$\text{捕集した PFDS の量 (mol) } = (B) \times GC \text{ 分析値 (a\%) } / 100 \cdots (C)$$

$$PFDS \text{ の収率 (\%)} = (C) / ((A) / 2) \times 100$$

【実施例 2】

【0025】

実施例 1 と同じ装置を用いて以下の操作を行った。

反応容器内を N_2 ガスで置換後、室温下で、 NaF (PCDSに対して6.075 eq.) と $Et_3N \cdot 3HF$ (PCDSに対して0.89 L/mol) を仕込み、攪拌を開始した。PCDS 0.056 mol を滴下ロートから4分間滴下した。室温下で30分間攪拌後、その後、オイルバスを2℃/minの速度で160℃まで昇温し、捕集袋に生成したガスを捕集した。滴下ロートから小流量の N_2 ガスを導入し、捕集袋が満タンになった後、 N_2 ガスを停止し、ガスを採取してGCにより分析した。

30

上記、実施例の結果を表にまとめて示す。

【0026】

【表 2】

実施例	反応条件					PFDS
	PCDS (mol)	NaF (Eq.)	溶媒 (L/mol)	浴温 (℃)	時間 (hr)	収率 (%)
実施例 1	0.008	6.075	$[bmim][BF_4]$ 0.89	130~199	3	82.25
2	0.056	6.075	$Et_3N \cdot 3HF$ 0.89	室温~160	3	82.87

40

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 道明

新潟県上越市中郷区藤沢 9 5 0 日本曹達株式会社二本木工場内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 AC63 BB23 BB24 BB42 BD70 BE61 TA04

【要約の続き】

で表されるフッ化ジスルフィド化合物を製造する方法。

【選択図】 なし