

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成23年12月22日(2011.12.22)

【公表番号】特表2011-505421(P2011-505421A)

【公表日】平成23年2月24日(2011.2.24)

【年通号数】公開・登録公報2011-008

【出願番号】特願2010-537003(P2010-537003)

【国際特許分類】

C 07 C 317/28	(2006.01)
C 07 C 323/25	(2006.01)
C 07 C 319/20	(2006.01)
C 07 C 315/04	(2006.01)
C 07 C 331/20	(2006.01)
C 07 B 61/00	(2006.01)

【F I】

C 07 C 317/28	C S P
C 07 C 323/25	
C 07 C 319/20	
C 07 C 315/04	
C 07 C 331/20	
C 07 B 61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年10月31日(2011.10.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式：

$R_f - Q - S(O)_x - C(H)_i(CH_3)_j - (CH_2)_{z+(i-1)} - NH_R$

[式中、

R_f は $C_2 \sim C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、ただし、 i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルのフッ素原子1個が、水素で置換されていてもよく、および / または i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルが、少なくとも1個の酸素、メチレン、もしくはエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Q は、任意選択的に少なくとも1個の2価有機基で中断されていてもよい $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され、

x は 1 または 2 であり、

z は 0 または 1 であり、

$i + j = 2$ を条件にして、 i は 1 または 2 であり、 j は 0 または 1 であり、

R は、 H または $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される]

で表わされるフルオロアルキルアミン。

【請求項2】

次式：

$R_f - Q - S(O)_x - C(H)_i(CH_3)_j - (CH_2)_{z+(i-1)} - N = C = X^1$

[式中、

X^1 は O または S であり；

R_f は $C_2 \sim C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、ただし、i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルのフッ素原子 1 個が、水素で置換されていてもよく、および / または i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 個の酸素、メチレン、もしくはエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Q は、任意選択的に少なくとも 1 個の 2 倍有機基で中断されていてもよい $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され、

x は 1 または 2 であり、

z は 0 または 1 であり、

i + j = 2 を条件にして、i は 1 または 2 であり、j は 0 または 1 である] で表わされるフルオロアルキルイソシアナートまたはイソチオシアナート。

【請求項 3】

硫黄含有フルオロアルキルアミンを作製する方法であって、

a) $R_f - Q - SH$ で表わされるチオールと $H_2C = CH - (CH_2)_y - NR - C(O) - R$ で表わされる N-ビニルアミドを反応させて、 $R_f - Q - S - C(H)_i (CH_3)_j - (CH_2)_{z+(i-1)} - NR - C(O) - R$:

[式中、

R_f は $C_2 \sim C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、ただし、i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルのフッ素原子 1 個が、水素で置換されていてもよく、および / または i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 個の酸素、メチレン、もしくはエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Q は、任意選択的に少なくとも 1 個の 2 倍有機基で中断されていてもよい $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され、

R はそれぞれ独立して、H または $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

y は、0 ~ 16 から選択される整数であり、

z は 0 または 1 であり、

i + j = 2 を条件にして、i は 1 または 2 であり、j は 0 または 1 である] で表わされるアミド中間体を生成する工程と、

b) 任意選択的に、アミド中間体を酸化剤と反応させて、 $R_f - Q - S(O)_x - C(H)_i (CH_3)_j - (CH_2)_{z+(i-1)} - NR - C(O) - R$ (式中、x は 1 または 2 である) で表わされる硫黄酸化物中間体を生成する工程と、

c) アミド中間体または硫黄酸化物中間体を脱アシル化させて、硫黄含有フルオロアルキルアミンを生成する工程とを含む方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

実施例 10

J. Org. Chem. 1956, 21, 404 - 405 に従って、フッ素化イソチオシアナート #1 は、以下の通り作製された 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - チデカフルオロ - 8 - (2 - イソチオシアナト - エチルスルファン) - オクタンであった。乾燥塩化メチレン (200 mL) に、1 当量のフッ素化アミン #1 (0.1 mol) および 2 当量のトリエチルアミン (0.2 mol) を溶かした溶液を 0 に冷却した (氷浴)。二硫化炭素 (1.3 当量) を 20 分以内で滴下した。攪拌を 1 時間続けながら、混合物を周囲温度まで温めた。反応混合物を周囲温度でさらに 8 時間攪拌した。トルエン (200 mL) を添加し、沈殿した固体を (ブフナー) 濾過して取り除いた。濾液の溶媒を真空で除去して、所望の生成物を、さらに誘導体化するのに十分な純度で得た

(収率97%)。NMR分析によって、次の結果が得られた。

^1H -NMR(CDC₁₃) : 2.35(m, 2H, CF₂CH₂) , 2.78(m, 4H, CH₂SC₂H₂) , 3.68(m, 2H, CH₂N)。

^{13}C -NMR(CDC₁₃) : 23.1(s, CH₂S) , 32.1(m, CF₂CH₂) , 32.6(s, SCH₂CH₂N) , 45.0(s, CH₂N) , 106-121(m, CF₂) , 133.4(s, NCO)。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 次式：



[式中、

R_fはC₂~C₁₂パーアルキルから選択され、ただし、i)任意選択的に、パーアルキルのフッ素原子1個が、水素で置換されていてもよく、および/またはi)任意選択的に、パーアルキルが、少なくとも1個の酸素、メチレン、もしくはエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Qは、任意選択的に少なくとも1個の2価有機基で中断されていてもよいC₂~C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され、

xは1または2であり、

zは0または1であり、

i+j=2を条件にして、iは1または2であり、jは0または1であり、

Rは、HまたはC₁~C₄アルキルから選択される]

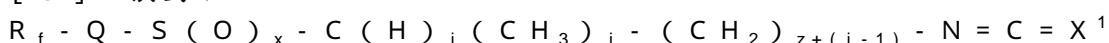
で表わされるフルオロアルキルアミン。

[2] RがHである、[1]に記載のフルオロアルキルアミン。

[3] i=1、j=1、およびz=0である、[1]に記載のフルオロアルキルアミン。

[4] i=2、j=0、およびz=0である、[1]に記載のフルオロアルキルアミン。

[5] 次式：



[式中、

X¹はOまたはSであり；

R_fはC₂~C₁₂パーアルキルから選択され、ただし、i)任意選択的に、パーアルキルのフッ素原子1個が、水素で置換されていてもよく、および/またはi)任意選択的に、パーアルキルが、少なくとも1個の酸素、メチレン、もしくはエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Qは、任意選択的に少なくとも1個の2価有機基で中断されていてもよいC₂~C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され、

xは1または2であり、

zは0または1であり、

i+j=2を条件にして、iは1または2であり、jは0または1である]

で表わされるフルオロアルキルイソシアナートまたはイソチオシアナート。

[6] i=1、j=1、およびz=0である、[5]に記載のフルオロアルキルイソシアナートまたはイソチオシアナート。

[7] i=2、j=0、およびz=0である、[5]に記載のフルオロアルキルイソシアナートまたはイソチオシアナート。

[8] 硫黄含有フルオロアルキルアミンを作製する方法であって、

a) R_f-Q-SHで表わされるチオールとH₂C=CH-(CH₂)_y-NR-C(O)-Rで表わされるN-ビニルアミドを反応させて、R_f-Q-S-C(H)_i(CH₃)_j-(CH₂)_{z+(i-1)}-NR-C(O)-R:

[式中、

R_fはC₂~C₁₂パーアルキルから選択され、ただし、i)任意選択的に、パー

フルオロアルキルのフッ素原子 1 個が、水素で置換されていてもよく、および / または i
i) 任意選択的に、パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 個の酸素、メチレン、もしく
はエチレンで中断されていてもよいことを条件とし、

Q は、任意選択的に少なくとも 1 個の 2 値有機基で中断されていてもよい C₂ ~ C₁₂ ヒ
ドロカルビレンからなる群から選択され、

R はそれぞれ独立して、H または C₁ ~ C₄ アルキルから選択され、

y は、0 ~ 16 から選択される整数であり、

z は 0 または 1 であり、

i + j = 2 を条件にして、i は 1 または 2 であり、j は 0 または 1 である]
で表わされるアミド中間体を生成する工程と、

b) 任意選択的に、アミド中間体を酸化剤と反応させて、R_f - Q - S (O)_x - C (H
)_i (C H₃)_j - (C H₂)_{z+(i-1)} - N R - C (O) - R (式中、x は 1 または 2 である
で表わされる硫黄酸化物中間体を生成する工程と、

c) アミド中間体または硫黄酸化物中間体を脱アシル化させて、硫黄含有フルオロアル
キルアミンを生成する工程と
を含む方法。

[9] 脱アシル化が、

i) アミド中間体を塩基と反応させること、または

i i) アミド中間体を酸と反応させること、または

i i i) アミドスルホキシド中間体を酸と反応させること

によって実施される、[8] に記載の方法。

[10] i = 1、j = 1、および z = 1 である、[8] に記載の方法。

[11] i = 2、j = 0、および z = 0 である、[8] に記載の方法。