

【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 0 7 C 317/28 (2006.01)

C 0 7 C 323/25 (2006.01)

C 0 7 C 319/20 (2006.01)

C 0 7 C 315/04 (2006.01)

C 0 7 C 331/20 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 317/28 C S P

C 0 7 C 323/25

C 0 7 C 319/20

C 0 7 C 315/04

C 0 7 C 331/20

C 0 7 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：



[式中、

R_f は $C_2 \sim C_{12}$ パーフ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、

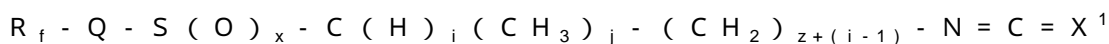
$i + j = 2$ を条件にして、 i は 1 または 2 であり、 j は 0 または 1 であり、

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：



[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、

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-エチルスルファニル)-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分以内に滴下した。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 (CDCl_3): 2.35 (m, 2H, CF_2CH_2), 2.78 (m, 4H, CH_2SCH_2), 3.68 (m, 2H, CH_2N)。

^{13}C -NMR (CDCl_3): 23.1 (s, CH_2S), 32.1 (m, CF_2CH_2), 32.6 (s, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 45.0 (s, CH_2N), 106-121 (m, CF_2), 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 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ パーフ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 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルから選択される]

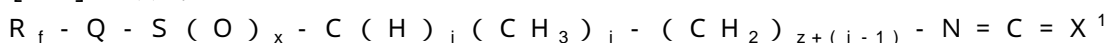
で表わされるフルオロアルキルアミン。

[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、

X^1 は O または S であり;

R_f は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ パーフ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 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 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。

[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) $\text{R}_f - \text{Q} - \text{SH}$ で表わされるチオールと $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_y - \text{NR} - \text{C}(\text{O}) - \text{R}$ で表わされる N -ビニルアミドを反応させて、 $\text{R}_f - \text{Q} - \text{S} - \text{C}(\text{H})_i(\text{CH}_3)_j - (\text{CH}_2)_{z+(i-1)} - \text{NR} - \text{C}(\text{O}) - \text{R}$;

[式中、

R_f は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ パーフ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
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、

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。

[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

ii) アミド中間体を酸と反応させること、または

iii) 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。