



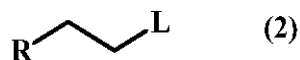
基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリー
ル(C₁～C₄)アルコキシ基を示し、

R₂は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、
C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基
又はC₁～C₄ハロアルキルスルフィニル基を示す。)

で表されるトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法であって、

下記一般式(2)：

【化2】



10

(式中、Rは前記一般式(1)で定義したとおりであり、

Lは、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキルスルホニルオキシ基、C₁～C₄ハロアルキル
スルホニルオキシ基又は置換基を有していても良いC₆～C₁₀アリールスルホニルオキ
シ基を示す。)

で表される化合物とフッ素化合物の存在下、チオホスゲンを45℃以上の添加温度かつ0
．25時間以上の添加時間で添加することを特徴とするトリフルオロメチルチオアルキル
化合物の製造方法。

【請求項2】

20

以下の条件でチオホスゲンを添加する、請求項1に記載のトリフルオロメチルチオアル
キル化合物の製造方法。

前記添加時間(h)×(前記添加温度(℃)－45)≥10

【請求項3】

前記一般式(2)で表される化合物1モルに対するチオホスゲンの添加速度が、10モ
ル／時間以下である、請求項1に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方
法。

【請求項4】

以下の条件でチオホスゲンを添加する、請求項3に記載のトリフルオロメチルチオアル
キル化合物の製造方法。

1≤前記添加速度(モル／時間)×(前記添加温度(℃)－45)≤400

【請求項5】

フッ素化合物が、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム
、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カ
ルシウム、又はそれらの混合物である、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフル
オロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【請求項6】

フッ素化合物が、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム
、又はそれらの混合物である、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオロメ
チルチオアルキル化合物の製造方法。

40

【請求項7】

前記一般式(2)で表される化合物1．0モルに対して3．0モル以上12．0モル以
下の範囲のフッ素化合物を使用する、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオ
ロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【請求項8】

前記一般式(2)で表される化合物1．0モルに対して1．0モル以上3．0モル以
下の範囲のチオホスゲンを使用する、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオ
ロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【請求項9】

60℃以上100℃以下の範囲内の添加温度で行われる、請求項1から4のいずれか1

50

項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【請求項10】

前記一般式(1)及び前記一般式(2)において、

Rは、R₁により置換されていても良いC₁～C₁₀アルキル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルケニル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルキニル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルカルボニル基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェニル基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェノキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

10

R₁は、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルカルボニル基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェニル基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェノキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₂は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基又はC₁～C₄ハロアルキルスルフィニル基を示し、

Lは、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキルスルホニルオキシ基、C₁～C₄ハロアルキルスルホニルオキシ基又は置換基を有していても良いベンゼンスルホニルオキシ基で示される、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

20

【請求項11】

前記一般式(1)及び前記一般式(2)において、

Rは、R₁により置換されていても良いC₁～C₁₀アルキル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルケニル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルキニル基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェニル基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₁は、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェニル基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いフェノキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

30

R₂は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基又はC₁～C₄ハロアルキルスルフィニル基を示し、

Lは、ハロゲン原子で示される請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【請求項12】

前記一般式(1)及び前記一般式(2)において、

Rは、4-アセトキシブチル基、3-エトキシカルボニルプロピル基、4-[2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェノキシ]ブチル基、4-[2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェノキシ]ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基、フェニル基、ベンジルオキシ基、8-ノネニル基、1-ヘキシニル基、3-メトキシプロピル基、3-[4-クロロ-2-フルオロ-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェノキシ]プロピル基又は3-アセトキシプロピル基を示し、

40

Lは、臭素原子又はヨウ素原子で示される、請求項1から4のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法、特に反応性の低いアルキル化合物を原料として用いるトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロアルキルチオ基は、医薬・農薬化合物において有用な置換基である。例えば、特許文献1に開示されている有害生物防除剤は、ベンゼン環上にトリフルオロエチルスルフィニル基、アルコキシ側鎖の末端にはトリフルオロメチルチオ基を有しており、フルオロアルキルチオ基が有害生物防除活性の発現において重要な役割を有している。

10

【0003】

特許文献1に記載されているアルコキシ側鎖末端のトリフルオロメチルチオ基の製造法では、まず、原料であるハロゲン化アルキル化合物と金属チオシアン酸塩を反応させ、チオシアネート化合物を合成している（本文献の「製造方法11」）。続いて、得られたチオシアネート化合物をトリフルオロメチル化試薬と反応させることで目的のトリフルオロメチルチオアルキル化合物を製造している（本文献の「製造方法12」）。

【0004】

具体的には、本文献の実施例11に記載されているように、ブromoペンチル化合物とチオシアン酸カリウムからチオシアネート化合物を合成し、続いて実施例12に記載されているように、チオシアネート化合物とトリフルオロメチルトリメチルシランを反応させて目的のトリフルオロメチルチオペンチルエーテル化合物を製造している。

20

【0005】

特許文献1の原料は反応性の低いハロゲン化アルキル化合物であるが、本文献に記載されているように、反応性の低いハロゲン化アルキル化合物のトリフルオロメチルチオ化を実施する場合、まず金属チオシアン酸塩などと反応させ硫黄化合物とした後、トリフルオロメチル化試薬によるトリフルオロメチル化を行う必要がある。しかし、このような従来の方法では目的物を得るのに複数工程を要するため、工業的製造において改善の余地があった。また、トリフルオロメチル化反応に使用される市販のトリフルオロメチル化試薬は高価であり、経済性の面においても更なるコスト低減が求められていた。

30

【0006】

一方で、トリフルオロメチルチオ基を有する化合物は、医薬・農薬分野のドラッグデザインにおいて高い有用性を有している。このため、単工程（single step）かつより安価な原料によってトリフルオロメチルチオ基を有する化合物を製造する方法の開発が解決すべき大きな課題とされ、これまでも種々の方法が検討されてきた。

【0007】

例えば、特許文献2では、ハロゲン化ベンジル化合物にフッ化カリウム及びチオホスゲンとを反応させ、目的のトリフルオロメチルチオベンジル化合物を得ている。この方法によれば、トリフルオロメチルチオ化に使用する原料は安価に入手可能なフッ化カリウム及びチオホスゲンであり、ハロゲン化ベンジル化合物から一段階で目的のトリフルオロメチルチオベンジル化合物の製造が可能である。また、特許文献2の実施例では、スプレードライフッ化カリウム、4-ブromoメチル-4'-クロロベンゾフェノン、乾燥アセトニトリルの混合物を、窒素雰囲気下、0℃に冷却し、これにチオホスゲンを添加した後、0℃で2時間攪拌後、室温にて8時間攪拌する方法が記載されている。さらに、チオホスゲンが高温で分解しないように適度なレベルに反応温度を維持する必要がある旨も記載されている（第13頁）。

40

【0008】

しかし、特許文献2に記載の製造方法は、低温で一気にチオホスゲンを添加しているが、このような方法はハロゲン化ベンジル化合物のような反応性の高い化合物にのみ適用が可能であり、例えば非環状アルキル化合物のような反応性の低いハロゲン化アルキル化合

50

物をトリフルオロメチルチオ化するような場合には適していない。実際に、反応性の低いハロゲン化アルキル化合物について特許文献2の実施例1を参考に目的物の製造を試みたところ、低収率であった（本明細書の「比較例13」が該当）。

【0009】

特許文献3では、ハロゲン化メチルアリアル化合物にフッ化カリウム及びチオホスゲンと反応させ、目的のトリフルオロメチルチオメチルアリアル化合物を得ている。特許文献3の実施例1には、無水アセトニトリル、フッ化カリウム、フッ化水素カリウム、オルトクロロベンジルクロリドを原料とする反応槽を -15°C に冷却し、これに冷蔵されたチオホスゲンを2時間かけて添加することが記載されている。また、実施例9、16等には、チオホスゲンを 60°C 、2時間かけて添加することが記載されている。

10

【0010】

しかし、特許文献3においても、ハロゲン化メチルアリアル化合物のような反応性の高い化合物のみが原料として使用されており、実施例に記載されている化合物もすべて反応性の高いオルトクロロベンジルクロリドである。一方で、特許文献3には、反応性の低いハロゲン化アルキル化合物を原料とすることについては記載も示唆もされていない。さらに、特許文献3においては、攪拌効率を上げるため、ビーズと呼ばれる粒状の物体を反応系中に添加しており、特殊な反応装置の使用を必要としている。

【0011】

非特許文献1では、ハロゲン化アリアル化合物に、フッ化カリウム及びチオホスゲンを反応させ、目的のトリフルオロメチルチオアリアル化合物を得ている。この方法によれば、原料のハロゲン化アリアル化合物から1段階で目的のトリフルオロメチルチオアリアル化合物の製造が可能である。

20

【0012】

しかし、非特許文献1に記載の製造方法においても、反応性の高いハロゲン化アリアル化合物のみが原料として用いられている。さらに、本文献にも、反応性の低いハロゲン化アルキル化合物を原料として用いるトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法についての記載も示唆もされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

30

【特許文献1】国際公開第2013/157229号公報（段落0238～0256、0409、0410など）

【特許文献2】特開2000-53638号公報（請求項1、段落0026など）

【特許文献3】国際公開第2011/080752号公報（請求項1、第13～25頁など）

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】“ The preparation of trifluoromethyl aryl sulfides using KF and thiophosgene ” (James H. Clark, Stewart J. Tavener) Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 85, p. 169-172 (1997)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上述したように、特許文献2、3と非特許文献1に記載された製造方法は、フッ化カリウムとチオホスゲンを使用して1段階で反応を行っているが、いずれの文献も反応性の高いハロゲン化アリアル化合物を出発原料としており、反応性の低いハロゲン化アルキル化合物を原料とする製造方法については記載も示唆もされていない。

【0016】

50

本発明の目的は、多くの工程を必要とせず、安価に入手可能な原料を用い、特殊な反応装置を用いることのない、工業的に好ましいトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記のような状況に鑑み、本発明者がトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、意外にも、アルキル化合物とフッ素化合物の存在下、加熱しながらチオホスゲンがある一定の条件よりもゆっくり添加することにより、目的のトリフルオロメチルチオアルキル化合物が高収率で得られることを見出した。この知見に基づき本発明を完成するに至った。

10

【0018】

すなわち、本発明は、下記〔1〕から〔15〕項に記載の発明を提供することにより前記課題を解決したものである。

【0019】

〔1〕一般式（1）：

【化1】



20

（式中、Rは、R₁により置換されていても良いC₁～C₁₀アルキル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルケニル基、R₁により置換されていても良いC₂～C₁₀アルキニル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルカルボニル基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリール基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリールオキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリール（C₁～C₄）アルコキシ基を示し、

R₁は、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルカルボニル基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリール基、1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリールオキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR₂により置換されても良いC₆～C₁₀アリール（C₁～C₄）アルコキシ基を示し、

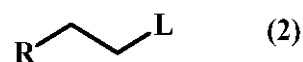
30

R₂は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基又はC₁～C₄ハロアルキルスルフィニル基を示す。）

で表されるトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法であって、

一般式（2）：

【化2】



40

（式中、Rは前記一般式（1）で定義したとおりであり、

Lは、ハロゲン原子、C₁～C₄アルキルスルホニルオキシ基、C₁～C₄ハロアルキルスルホニルオキシ基又は置換基を有していても良いC₆～C₁₀アリールスルホニルオキシ基を示す。）

で表される化合物とフッ素化合物の存在下、チオホスゲンを45℃以上の添加温度かつ0.25時間以上の添加時間で添加することの特徴とするトリフルオロメチルチオアルキル

50

化合物の製造方法。

【0020】

〔2〕以下の条件でチオホスゲンを添加する、〔1〕に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

$$\text{添加時間 (h)} \times (\text{添加温度 (}^{\circ}\text{C)} - 45) \geq 10$$

【0021】

〔3〕前記一般式(2)で表される化合物1モルに対するチオホスゲンの添加速度が、10モル/時間以下である、〔1〕又は〔2〕に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0022】

〔4〕以下の条件でチオホスゲンを添加する、〔1〕から〔3〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

$$1 \leq \text{前記添加速度 (モル/時間)} \times (\text{前記添加温度 (}^{\circ}\text{C)} - 45) \leq 400$$

【0023】

〔5〕フッ素化合物が、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、又はそれらの混合物である、〔1〕から〔4〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0024】

〔6〕フッ素化合物が、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、又はそれらの混合物である、〔1〕から〔4〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0025】

〔7〕前記一般式(2)で表される化合物1.0モルに対して3.0モル以上12.0モル以下の範囲のフッ素化合物を使用する、〔1〕から〔6〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0026】

〔8〕前記一般式(2)で表される化合物1.0モルに対して4.0モル以上9.0モル以下の範囲のフッ素化合物を使用する、〔1〕から〔6〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0027】

〔9〕前記一般式(2)で表される化合物1.0モルに対して1.0モル以上3.0モル以下の範囲のチオホスゲンを使用する、〔1〕から〔8〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0028】

〔10〕前記一般式(2)で表される化合物1.0モルに対して1.0モル以上2.0モル以下の範囲のチオホスゲンを使用する、〔1〕から〔8〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0029】

〔11〕60℃以上100℃以下の範囲内の温度で行われる、〔1〕から〔10〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0030】

〔12〕70℃以上90℃以下の範囲内の温度で行われる、〔1〕から〔10〕のいずれか1項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0031】

〔13〕前記一般式(1)及び前記一般式(2)において、
Rは、R1により置換されていても良いC₁～C₁₀アルキル基、R1により置換されていても良いC₂～C₁₀アルケニル基、R1により置換されていても良いC₂～C₁₀アルキニル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルカルボニル基、C₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₄アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一

10

20

30

40

50

又は異なる R₂ により置換されても良いフェニル基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェノキシ基又は 1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₁ は、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ アルコキシ基、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニル基、C₁ ~ C₄ アルコキシカルボニル基、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニルオキシ基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェニル基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェノキシ基又は 1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ハロアルキル基、C₁ ~ C₄ アルコキシ基、C₁ ~ C₄ ハロアルコキシ基、C₁ ~ C₄ ハロアルキルチオ基又は C₁ ~ C₄ ハロアルキルスルフィニル基を示し、

L は、ハロゲン原子、C₁ ~ C₄ アルキルスルホニルオキシ基、C₁ ~ C₄ ハロアルキルスルホニルオキシ基又は置換基を有していても良いベンゼンスルホニルオキシ基で示される〔1〕から〔12〕のいずれか 1 項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0032】

〔14〕前記一般式（1）及び前記一般式（2）において、

R は、R₁ により置換されていても良い C₁ ~ C₁₀ アルキル基、R₁ により置換されていても良い C₂ ~ C₁₀ アルケニル基、R₁ により置換されていても良い C₂ ~ C₁₀ アルキニル基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェニル基又は 1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₁ は、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ アルコキシ基、C₁ ~ C₄ アルコキシカルボニル基、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニルオキシ基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェニル基、1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いフェノキシ基又は 1 又は 2 個以上の同一又は異なる R₂ により置換されても良いベンジルオキシ基を示し、

R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ハロアルキルチオ基又は C₁ ~ C₄ ハロアルキルスルフィニル基を示し、

L は、ハロゲン原子で示される〔1〕から〔12〕のいずれか 1 項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【0033】

〔15〕前記一般式（1）及び前記一般式（2）において、

R は、4-アセトキシブチル基、3-エトキシカルボニルプロピル基、4-〔2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェノキシ〕ブチル基、4-〔2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェノキシ〕ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基、フェニル基、ベンジルオキシ基、8-ノネニル基、1-ヘキシニル基、3-メトキシプロピル基、3-〔4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェノキシ〕プロピル基又は 3-アセトキシプロピル基を示し、

L は、臭素原子又はヨウ素原子で示される〔1〕から〔12〕のいずれか 1 項に記載のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、反応性の低いアルキル化合物を出発原料とし、トリフルオロメチルチオアルキル化合物を高収率に得ることが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0035】

1. 本明細書に記載された記号及び用語について説明する。

【0036】

ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

【0037】

$C_1 \sim C_3$ のような元素記号と下付きの数字による表記は、これに続いて表記されている基の元素数が下付きの数字で示される範囲であることを示している。例えば、この場合では炭素数が1～3であることを示しており、 $C_1 \sim C_6$ の表記では、炭素数が1～6であることを示しており、 $C_1 \sim C_{12}$ の表記では、炭素数が1～12であることを示している。

【0038】

$C_1 \sim C_{10}$ アルキル基とは、炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。 $C_1 \sim C_{10}$ 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、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-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、イソペンチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、ネオペンチル基、1, 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、3-メチルペンチル基、イソヘキシル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、イソヘプチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、1-プロピルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、2, 3, 3-トリメチルブチル基、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、*n*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、イソオクチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、*n*-ノニル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、イソノニル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、1, 1-ジメチルヘプチル基、1, 2-ジメチルヘプチル基、2, 6-ジメチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、1, 1, 5-トリメチルヘキシル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、1-エチル-1-メチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、*n*-デシル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、イソデシル基、1-エチルオクチル基、2-エチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、3, 3-ジメチルオクチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、1-プロピルヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、3-プロピルヘプチル基、1, 1, 5-トリメチルヘプチル基、2, 2, 6-トリメチルヘプチル基、2, 4, 6-トリメチルヘプチル基、4, 6, 6-トリメチルヘプチル基、1-エチル-1-メチルヘプチル基、1-ブチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

好ましい $C_1 \sim C_{10}$ 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、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-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、イソペンチル基、1-エチルプロピル基、1, 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、3-メチルペンチル基、イソヘキシル基、1-エチルブ

10

20

30

40

50

チル基、2-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、イソヘプチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、1-プロピルブチル基、n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、イソオクチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、n-ノニル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、イソノニル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、1, 2-ジメチルヘプチル基、2, 6-ジメチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、イソデシル基、1-エチルオクチル基、2-エチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、1-プロピルヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、3-プロピルヘプチル基、2, 4, 6-トリメチルヘプチル基、1-ブチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基である。これらのうち、より好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、1-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、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、n-ノニル基、1-メチルオクチル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、等が挙げられる。

【0040】

C₂~C₁₀ アルケニル基とは、炭素数が2~10の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基を示す。C₂~C₁₀ アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1, 3-ペンタジエニル基、2, 4-ペンタジエニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-プロペニル基、1-ビニル-2-プロペニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1, 3-ヘキサジエニル基、1, 4-ヘキサジエニル基、1, 5-ヘキサジエニル基、2, 4-ヘキサジエニル基、2, 5-ヘキサジエニル基、3, 5-ヘキサジエニル基、1, 3, 5-ヘキサトリエニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-メチル-5-ペンテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-メチル-5-ペンテニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-メチル-5-ペンテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、4-メチル-5-ペンテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブ

10

20

30

40

50

テニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、3
 , 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチ
 ル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテ
 ニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1,
 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-ヘブテニル基、2-ヘブテニル基、3-ヘ
 プテニル基、4-ヘブテニル基、5-ヘブテニル基、6-ヘブテニル基、1, 3-ヘプタ
 ジエニル基、1, 4-ヘプタジエニル基、1, 5-ヘプタジエニル基、1, 6-ヘプタジ
 エニル基、2, 4-ヘプタジエニル基、2, 5-ヘプタジエニル基、2, 6-ヘプタジエ
 ニル基、3, 5-ヘプタジエニル基、3, 6-ヘプタジエニル基、1, 3, 5-ヘプタト
 リエニル基、1, 3, 6-ヘプタトリエニル基、2, 4, 6-ヘプタトリエニル基、1-
 オクテニル基、2-オクテニル基、3-オクテニル基、4-オクテニル基、5-オクテニ
 ル基、6-オクテニル基、7-オクテニル基、1, 3-オクタジエニル基、1, 4-オク
 タジエニル基、1, 5-オクタジエニル基、1, 6-オクタジエニル基、1, 7-オクタ
 ジエニル基、2, 4-オクタジエニル基、2, 5-オクタジエニル基、2, 6-オクタジ
 エニル基、2, 7-オクタジエニル基、3, 5-オクタジエニル基、3, 6-オクタジエ
 ニル基、3, 7-オクタジエニル基、1, 3, 5-オクタトリエニル基、1, 3, 6-オ
 クタトリエニル基、1, 3, 7-オクタトリエニル基、2, 4, 6-オクタトリエニル基
 、2, 4, 7-オクタトリエニル基、1, 3, 5, 7-オクタテトラエニル基、1-ノネ
 ニル基、2-ノネニル基、3-ノネニル基、4-ノネニル基、5-ノネニル基、6-ノネ
 ニル基、7-ノネニル基、8-ノネニル基、1, 3-ノナジエニル基、1, 4-ノナジエ
 ニル基、1, 5-ノナジエニル基、1, 6-ノナジエニル基、1, 7-ノナジエニル基、
 1, 8-ノナジエニル基、2, 4-ノナジエニル基、2, 5-ノナジエニル基、2, 6-
 ノナジエニル基、2, 7-ノナジエニル基、2, 8-ノナジエニル基、3, 5-ノナジエ
 ニル基、3, 6-ノナジエニル基、3, 7-ノナジエニル基、3, 8-ノナジエニル基、
 1, 3, 5-ノナトリエニル基、1, 3, 6-ノナトリエニル基、1, 3, 7-ノナトリ
 エニル基、1, 3, 8-ノナトリエニル基、2, 4, 6-ノナトリエニル基、2, 4, 7-
 ノナトリエニル基、2, 4, 8-ノナトリエニル基、1, 3, 5, 7-ノナテトラエニル
 基、1, 3, 5, 8-ノナテトラエニル基、2, 4, 6, 8-ノナテトラエニル基、1-
 デセニル基、2-デセニル基、3-デセニル基、4-デセニル基、5-デセニル基、6-
 デセニル基、7-デセニル基、8-デセニル基、9-デセニル基、1, 3-デカジエニ
 ル基、1, 4-デカジエニル基、1, 5-デカジエニル基、1, 6-デカジエニル基、1
 , 7-デカジエニル基、1, 8-デカジエニル基、1, 9-デカジエニル基、2, 4-デ
 カジエニル基、2, 5-デカジエニル基、2, 6-デカジエニル基、2, 7-デカジエニ
 ル基、2, 8-デカジエニル基、2, 9-デカジエニル基、3, 5-デカジエニル基、3
 , 6-デカジエニル基、3, 7-デカジエニル基、3, 8-デカジエニル基、3, 9-デ
 カジエニル基、1, 3, 5-デカトリエニル基、1, 3, 6-デカトリエニル基、1, 3
 , 7-デカトリエニル基、1, 3, 8-デカトリエニル基、1, 3, 9-デカトリエニル
 基、2, 4, 6-デカトリエニル基、2, 4, 7-デカトリエニル基、2, 4, 8-デカ
 トリエニル基、2, 4, 9-デカトリエニル基、1, 3, 5, 7-デカテトラエニル基、
 1, 3, 5, 8-デカテトラエニル基、1, 3, 5, 9-デカテトラエニル基、2, 4,
 6, 8-デカテトラエニル基、2, 4, 6, 9-デカテトラエニル基、1, 3, 5, 7-
 9-デカペンタエニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

好ましいC₂~C₁₀アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、
 2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル
 基、1, 3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基
 、4-ペンテニル基、1, 3-ペンタジエニル基、2, 4-ペンタジエニル基、1-ヘキ
 セニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基
 、1, 3-ヘキサジエニル基、1, 4-ヘキサジエニル基、1, 5-ヘキサジエニル基、
 2, 4-ヘキサジエニル基、2, 5-ヘキサジエニル基、3, 5-ヘキサジエニル基、1

10

20

30

40

50

、3、5-ヘキサトリエニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、4-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、1、3-ヘプタジエニル基、1、4-ヘプタジエニル基、1、5-ヘプタジエニル基、1、6-ヘプタジエニル基、2、4-ヘプタジエニル基、2、5-ヘプタジエニル基、2、6-ヘプタジエニル基、3、5-ヘプタジエニル基、3、6-ヘプタジエニル基、1、3、5-ヘプタトリエニル基、1、3、6-ヘプタトリエニル基、2、4、6-ヘプタトリエニル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、3-オクテニル基、4-オクテニル基、5-オクテニル基、6-オクテニル基、7-オクテニル基、1、3-オクタジエニル基、1、4-オクタジエニル基、1、5-オクタジエニル基、1、6-オクタジエニル基、1、7-オクタジエニル基、2、4-オクタジエニル基、2、5-オクタジエニル基、2、6-オクタジエニル基、2、7-オクタジエニル基、3、5-オクタジエニル基、3、6-オクタジエニル基、3、7-オクタジエニル基、1、3、5-オクタトリエニル基、1、3、6-オクタトリエニル基、1、3、7-オクタトリエニル基、2、4、6-オクタトリエニル基、2、4、7-オクタトリエニル基、1、3、5、7-オクタテトラエニル基、1-ノネニル基、2-ノネニル基、3-ノネニル基、4-ノネニル基、5-ノネニル基、6-ノネニル基、7-ノネニル基、8-ノネニル基、1、3-ノナジエニル基、1、4-ノナジエニル基、1、5-ノナジエニル基、1、6-ノナジエニル基、1、7-ノナジエニル基、1、8-ノナジエニル基、2、4-ノナジエニル基、2、5-ノナジエニル基、2、6-ノナジエニル基、2、7-ノナジエニル基、2、8-ノナジエニル基、3、5-ノナジエニル基、3、6-ノナジエニル基、3、7-ノナジエニル基、3、8-ノナジエニル基、1、3、5-ノナトリエニル基、1、3、6-ノナトリエニル基、1、3、7-ノナトリエニル基、1、3、8-ノナトリエニル基、2、4、6-ノナトリエニル基、2、4、7-ノナトリエニル基、2、4、8-ノナトリエニル基、1、3、5、7-ノナテトラエニル基、1、3、5、8-ノナテトラエニル基、2、4、6、8-ノナテトラエニル基、1-デセニル基、2-デセニル基、3-デセニル基、4-デセニル基、5-デセニル基、6-デセニル基、7-デセニル基、8-デセニル基、9-デセニル基、1、3-デカジエニル基、1、4-デカジエニル基、1、5-デカジエニル基、1、6-デカジエニル基、1、7-デカジエニル基、1、8-デカジエニル基、1、9-デカジエニル基、2、4-デカジエニル基、2、5-デカジエニル基、2、6-デカジエニル基、2、7-デカジエニル基、2、8-デカジエニル基、2、9-デカジエニル基、3、5-デカジエニル基、3、6-デカジエニル基、3、7-デカジエニル基、3、8-デカジエニル基、3、9-デカジエニル基、1、3、5-デカトリエニル基、1、3、6-デカトリエニル基、1、3、7-デカトリエニル基、1、3、8-デカトリエニル基、1、3、9-デカトリエニル基、2、4、6-デカトリエニル基、2、4、7-デカトリエニル基、2、4、8-デカトリエニル基、2、4、9-デカトリエニル基、1、3、5、7-デカテトラエニル基、1、3、5、8-デカテトラエニル基、1、3、5、9-デカテトラエニル基、2、4、6、8-デカテトラエニル基、2、4、6、9-デカテトラエニル基、1、3、5、7-9-デカペンタエニル基である。これらのうち、より好ましくはビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、4-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、3-オクテニル基、4-オクテニル基、5-オクテニル基、6-オクテニル基、7-オクテニル基、1-ノネニル基、2-ノネニル基、3-ノネニル基、4-ノネニル基、5-ノネニル基、6-ノネニル基、7-ノネニル基、8-ノネニル基、1-デセニル基、2-デセニル基、3-デセニル基、4-デセニル基、5-デセニル基、6-デセニル基、7-デセニル基、8-デセニル基、9-デセニル基等が挙げられる。

【0042】

$C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基とは、炭素数が2～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキニル基

10

20

30

40

50

を示す。C₂～C₁₀アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1, 3-ブタジイニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1, 3-ペンタジイニル基、3-メチル-1-ブチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1-メチル-3-ブチニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-エチル-2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、1, 3-ヘキサジイニル基、2, 4-ヘキサジイニル基、3, 5-ヘキサジイニル基、1, 3, 5-ヘキサトリイニル基、3-メチル-1-ペンチニル基、4-メチル-1-ペンチニル基、1-メチル-2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基、1-メチル-3-ペンチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1-メチル-4-ペンチニル基、2-メチル-4-ペンチニル基、3-メチル-4-ペンチニル基、3, 3-ジメチル-1-ブチニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、1-エチル-2-ブチニル基、1, 1-ジメチル-3-ブチニル基、2, 2-ジメチル-3-ブチニル基、1, 2-ジメチル-3-ブチニル基、1-エチル-3-ブチニル基、2-エチル-3-ブチニル基、1-(n-プロピル)-2-プロピニル基、1-(イソプロピル)-2-プロピニル基、1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、3-ヘプチニル基、4-ヘプチニル基、5-ヘプチニル基、6-ヘプチニル基、1, 3-ヘプタジイニル基、1, 6-ヘプタジイニル基、1, 3, 5-ヘプタトリイニル基、2, 4, 6-ヘプタトリイニル基、3-メチル-1-ヘキシニル基、4-メチル-1-ヘキシニル基、5-メチル-1-ヘキシニル基、1-メチル-2-ヘキシニル基、4-メチル-2-ヘキシニル基、5-メチル-2-ヘキシニル基、1-メチル-3-ヘキシニル基、2-メチル-3-ヘキシニル基、5-メチル-3-ヘキシニル基、1-メチル-4-ヘキシニル基、2-メチル-4-ヘキシニル基、3-メチル-4-ヘキシニル基、1-メチル-5-ヘキシニル基、2-メチル-5-ヘキシニル基、3-メチル-5-ヘキシニル基、4-メチル-5-ヘキシニル基、3, 3-ジメチル-1-ペンチニル基、4, 4-ジメチル-1-ペンチニル基、3, 4-ジメチル-1-ペンチニル基、3-エチル-1-ペンチニル基、1, 1-ジメチル-2-ペンチニル基、4, 4-ジメチル-2-ペンチニル基、1, 4-ジメチル-2-ペンチニル基、1-エチル-2-ペンチニル基、1, 1-ジメチル-3-ペンチニル基、2, 2-ジメチル-3-ペンチニル基、1, 2-ジメチル-3-ペンチニル基、1-エチル-3-ペンチニル基、2-エチル-3-ペンチニル基、1, 1-ジメチル-4-ペンチニル基、2, 2-ジメチル-4-ペンチニル基、3, 3-ジメチル-4-ペンチニル基、1-エチル-4-ペンチニル基、2-エチル-4-ペンチニル基、3-エチル-4-ペンチニル基、1-(n-プロピル)-1-メチル-2-プロピニル基、1-(イソプロピル)-1-メチル-2-プロピニル基、1, 1-ジエチル-2-プロピニル基、1-(n-ブチル)-2-プロピニル基、1-オクチニル基、2-オクチニル基、3-オクチニル基、4-オクチニル基、5-オクチニル基、6-オクチニル基、7-オクチニル基、1, 3-オクタジイニル基、1, 7-オクタジイニル基、1, 3, 5-オクタトリイニル基、1, 3, 5, 7-オクタテトライニル基、3-メチル-1-ヘプチニル基、4-メチル-1-ヘプチニル基、5-メチル-1-ヘプチニル基、6-メチル-1-ヘプチニル基、1-メチル-2-ヘプチニル基、4-メチル-2-ヘプチニル基、5-メチル-2-ヘプチニル基、6-メチル-2-ヘプチニル基、1-メチル-3-ヘプチニル基、2-メチル-3-ヘプチニル基、5-メチル-3-ヘプチニル基、6-メチル-3-ヘプチニル基、1-メチル-4-ヘプチニル基、2-メチル-4-ヘプチニル基、3-メチル-4-ヘプチニル基、6-メチル-4-ヘプチニル基、1-メチル-5-ヘプチニル基、2-メチル-5-ヘプチニル基、3-メチル-5-ヘプチニル基、4-メチル-5-ヘプチニル基、1-メチル-6-ヘプチニル基、2-メチル-6-ヘプチニル基、3-メチル-6-ヘプチニル基、4-メチル-6-ヘプチニル基、5-メチル-6-ヘプチニル基、1-ノニル基、2-ノニル基、3-ノニル基、4-ノニル基、5-ノニル基、6-ノニル基、7-ノニル基、8-ノニル基、2, 4-ノナジイニル基、3-メ

10

20

30

40

50

チル-1-オクチニル基、4-メチル-1-オクチニル基、5-メチル-1-オクチニル基、6-メチル-1-オクチニル基、7-メチル-1-オクチニル基、1-メチル-2-オクチニル基、4-メチル-2-オクチニル基、5-メチル-2-オクチニル基、6-メチル-2-オクチニル基、7-メチル-2-オクチニル基、1-メチル-3-オクチニル基、2-メチル-3-オクチニル基、5-メチル-3-オクチニル基、6-メチル-3-オクチニル基、7-メチル-3-オクチニル基、1-メチル-4-オクチニル基、2-メチル-4-オクチニル基、3-メチル-4-オクチニル基、6-メチル-4-オクチニル基、7-メチル-4-オクチニル基、1-メチル-5-オクチニル基、2-メチル-5-オクチニル基、3-メチル-5-オクチニル基、4-メチル-5-オクチニル基、7-メチル-5-オクチニル基、1-メチル-6-オクチニル基、2-メチル-6-オクチニル基、3-メチル-6-オクチニル基、4-メチル-6-オクチニル基、5-メチル-6-オクチニル基、1-メチル-7-オクチニル基、2-メチル-7-オクチニル基、3-メチル-7-オクチニル基、4-メチル-7-オクチニル基、5-メチル-7-オクチニル基、6-メチル-7-オクチニル基、1-デシニル基、2-デシニル基、3-デシニル基、4-デシニル基、5-デシニル基、6-デシニル基、7-デシニル基、8-デシニル基、9-デシニル基、1, 3-デカジイニル基、1, 7-デカジイニル基、3-メチル-1-ノニニル基、4-メチル-1-ノニニル基、5-メチル-1-ノニニル基、6-メチル-1-ノニニル基、7-メチル-1-ノニニル基、8-メチル-1-ノニニル基、1-メチル-2-ノニニル基、4-メチル-2-ノニニル基、5-メチル-2-ノニニル基、6-メチル-2-ノニニル基、7-メチル-2-ノニニル基、8-メチル-2-ノニニル基、1-メチル-3-ノニニル基、2-メチル-3-ノニニル基、5-メチル-3-ノニニル基、6-メチル-3-ノニニル基、7-メチル-3-ノニニル基、8-メチル-3-ノニニル基、1-メチル-4-ノニニル基、2-メチル-4-ノニニル基、3-メチル-4-ノニニル基、6-メチル-4-ノニニル基、7-メチル-4-ノニニル基、8-メチル-4-ノニニル基、1-メチル-5-ノニニル基、2-メチル-5-ノニニル基、3-メチル-5-ノニニル基、4-メチル-5-ノニニル基、7-メチル-5-ノニニル基、8-メチル-5-ノニニル基、1-メチル-6-ノニニル基、2-メチル-6-ノニニル基、3-メチル-6-ノニニル基、4-メチル-6-ノニニル基、5-メチル-6-ノニニル基、8-メチル-6-ノニニル基、1-メチル-7-ノニニル基、2-メチル-7-ノニニル基、3-メチル-7-ノニニル基、4-メチル-7-ノニニル基、5-メチル-7-ノニニル基、6-メチル-7-ノニニル基、1-メチル-8-ノニニル基、2-メチル-8-ノニニル基、3-メチル-8-ノニニル基、4-メチル-8-ノニニル基、5-メチル-8-ノニニル基、6-メチル-8-ノニニル基、7-メチル-8-ノニニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

好ましい $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1, 3-ブタジイニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1, 3-ペンタジイニル基、3-メチル-1-ブチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1-メチル-3-ブチニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-エチル-2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、1, 3-ヘキサジイニル基、2, 4-ヘキサジイニル基、3, 5-ヘキサジイニル基、1, 3, 5-ヘキサトリイニル基、3-メチル-1-ペンチニル基、4-メチル-1-ペンチニル基、1-メチル-2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基、1-メチル-3-ペンチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1-メチル-4-ペンチニル基、2-メチル-4-ペンチニル基、3-メチル-4-ペンチニル基、3, 3-ジメチル-1-ブチニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、1-エチル-2-ブチニル基、1, 1-ジメチル-3-ブチニル基、2, 2-ジメチル-3-ブチニル基、1, 2-ジメチル-3-ブチニル基、1-エチル-3-ブチニル基、2-エチル-3-ブチニル基

、1-(n-プロピル)-2-プロピニル基、1-(イソプロピル)-2-プロピニル基、1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、3-ヘプチニル基、4-ヘプチニル基、5-ヘプチニル基、6-ヘプチニル基、1, 3-ヘプタジイニル基、1, 6-ヘプタジイニル基、1, 3, 5-ヘプタトリイニル基、2, 4, 6-ヘプタトリイニル基、1-オクチニル基、2-オクチニル基、3-オクチニル基、4-オクチニル基、5-オクチニル基、6-オクチニル基、7-オクチニル基、1, 3-オクタジイニル基、1, 7-オクタジイニル基、1, 3, 5-オクタトリイニル基、1, 3, 5, 7-オクタテトライニル基、1-ノニル基、2-ノニル基、3-ノニル基、4-ノニル基、5-ノニル基、6-ノニル基、7-ノニル基、8-ノニル基、2, 4-ノナジイニル基、1-デシニル基、2-デシニル基、3-デシニル基、4-デシニル基、5-デシニル基、6-デシニル基、7-デシニル基、8-デシニル基、9-デシニル基、1, 3-デカジイニル基、1, 7-デカジイニル基である。これらのうち、より好ましくはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、3-ヘプチニル基、4-ヘプチニル基、5-ヘプチニル基、6-ヘプチニル基、1-オクチニル基、2-オクチニル基、3-オクチニル基、4-オクチニル基、5-オクチニル基、6-オクチニル基、7-オクチニル基、1-ノニル基、2-ノニル基、3-ノニル基、4-ノニル基、5-ノニル基、6-ノニル基、7-ノニル基、8-ノニル基、1-デシニル基、2-デシニル基、3-デシニル基、4-デシニル基、5-デシニル基、6-デシニル基、7-デシニル基、8-デシニル基、9-デシニル基等が挙げられる。

【0044】

C₁~C₄ アルキル基とは、炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。C₁~C₄ 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、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等を挙げることができる。

【0045】

好ましいC₁~C₄ 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、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0046】

C₁~C₄ アルコキシ基とは、炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基を示す。C₁~C₄ アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0047】

好ましいC₁~C₄ アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

【0048】

C₁~C₄ アルキルカルボニル基とは、アルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1~4の(アルキル)-C(=O)-基を示す。C₁~C₄ アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基(アセチル基)、エチルカルボニル基(プロピオニル基)、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基(ピバロイル基)等を挙げることができる。

【0049】

好ましいC₁~C₄ アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基(アセチル基)、エチルカルボニル基(プロピオニル基)、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基(ピバロイル基)等が挙げられる。

【0050】

C₁～C₄ アルコキシカルボニル基とは、アルコキシ部分が前記の意味を有する、炭素数が1～4の(アルコキシ)－C(=O)－基を示す。C₁～C₄ アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n－ブトキシカルボニル基、sec－ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、t－ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0051】

好ましいC₁～C₄ アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n－ブトキシカルボニル基、t－ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

10

【0052】

C₁～C₄ アルキルカルボニルオキシ基とは、アルキルカルボニル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～4の(アルキルカルボニル)－O－基を示す。C₁～C₄ アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基(アセトキシ基)、エチルカルボニルオキシ基(プロピオニルオキシ基)、n－プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n－ブチルカルボニルオキシ基、sec－ブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、t－ブチルカルボニルオキシ基(ピバロイルオキシ基)等を挙げることができる。

20

【0053】

好ましいC₁～C₄ アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基(アセトキシ基)、エチルカルボニルオキシ基(プロピオニルオキシ基)、n－プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n－ブチルカルボニルオキシ基、t－ブチルカルボニルオキシ基(ピバロイルオキシ基)等が挙げられる。

【0054】

C₆～C₁₀ アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0055】

C₆～C₁₀ アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、1－ナフトキシ基、2－ナフトキシ基等が挙げられる。

【0056】

30

C₆～C₁₀ アリール(C₁～C₄) アルコキシ基とは、アリール部分及びアルコキシ部分が前記の意味を有する、炭素数が6～10のアリール基により置換された炭素数が1～4のアルコキシ基を示す。C₆～C₁₀ アリール(C₁～C₄) アルコキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、1－フェニルエトキシ基、2－フェニルエトキシ基、3－フェニルプロポキシ基、4－フェニルブトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

好ましいC₆～C₁₀ アリール(C₁～C₄) アルコキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、2－フェニルエトキシ基等が挙げられる。

【0058】

40

C₁～C₄ ハロアルキル基とは、同一又は異なる1～9個のハロゲン原子で置換された炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。

【0059】

C₁～C₄ ハロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、2－フルオロエチル基、2, 2－ジフルオロエチル基、2, 2, 2－トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2－テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2－クロロ－1, 1, 2, 2－テトラフルオロエチル基、1－クロロ－1, 2, 2, 2－テトラフルオロエチル基、3－フルオロプロピル基、3, 3, 3－トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3－テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3－ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2－トリフルオロ－1－ト

50

リフルオロメチルエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、2, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-メチルプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-メチルプロピル基、4-クロロ-4, 4-ジフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-トリフルオロメチルエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基、4-クロロ-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

好ましい $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、4-フルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-トリフルオロメチルエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

【0061】

$C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が前記の意味を有する、同一又は異なる1~9個のハロゲン原子で置換された炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖状の(アルキル)-O-基を示す。

【0062】

$C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基としては、例えば、ジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、3-フルオロプロポキシ基、3, 3-ジフルオロプロポキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロ-2-プロポキシ基、4-フルオロブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブトキシ基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチルプロポキシ基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブトキシ基、ノナフルオロブトキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

好ましい $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基としては、例えば、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロ-2-プロポキシ基、4-フルオロブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブトキシ基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフル

10

20

30

40

50

オロプトキシ基、ノナフルオロプトキシ基等が挙げられる。

【0064】

C₁～C₄ ハロアルキルチオ基とは、ハロアルキル部分が前記の意味を有する、同一又は異なる1～9個のハロゲン原子で置換された炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の（アルキル）－S－基を示す。C₁～C₄ ハロアルキルチオ基としては、例えば、フルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、2－フルオロエチルチオ基、2, 2－ジフルオロエチルチオ基、2, 2, 2－トリフルオロエチルチオ基、3－フルオロプロピルチオ基、3, 3－ジフルオロプロピルチオ基、3, 3, 3－トリフルオロプロピルチオ基、4－フルオロブチルチオ基、4, 4－ジフルオロブチルチオ基、4, 4, 4－トリフルオロブチルチオ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0065】

好ましいC₁～C₄ ハロアルキルチオ基としては、例えば、フルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、2, 2－ジフルオロエチルチオ基、2, 2, 2－トリフルオロエチルチオ基、3, 3, 3－トリフルオロプロピルチオ基等が挙げられる。

【0066】

C₁～C₄ ハロアルキルスルフィニル基とは、ハロアルキル部分が前記の意味を有する、同一又は異なる1～9個のハロゲン原子で置換された炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の（アルキル）－SO－基を示す。

20

【0067】

C₁～C₄ ハロアルキルスルフィニル基としては、例えば、フルオロメチルスルフィニル基、ジフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、2－フルオロエチルスルフィニル基、2, 2－ジフルオロエチルスルフィニル基、2, 2, 2－トリフルオロエチルスルフィニル基、3－フルオロプロピルスルフィニル基、3, 3－ジフルオロプロピルスルフィニル基、3, 3, 3－トリフルオロプロピルスルフィニル基、4－フルオロブチルスルフィニル基、4, 4－ジフルオロブチルスルフィニル基、4, 4, 4－トリフルオロブチルスルフィニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

30

好ましいC₁～C₄ ハロアルキルスルフィニル基としては、例えば、フルオロメチルスルフィニル基、ジフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、2, 2－ジフルオロエチルスルフィニル基、2, 2, 2－トリフルオロエチルスルフィニル基、3, 3, 3－トリフルオロプロピルスルフィニル基等が挙げられる。

【0069】

C₁～C₄ アルキルスルホニルオキシ基とは、アルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～4の（アルキル）－SO₂－O－基を示す。

【0070】

C₁～C₄ アルキルスルホニルオキシ基としては、例えば、メタンスルホニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基、n－プロパンスルホニルオキシ基、n－ブタンスルホニルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0071】

好ましいC₁～C₄ アルキルスルホニルオキシ基としては、例えば、メタンスルホニルオキシ基が挙げられる。

【0072】

C₁～C₄ ハロアルキルスルホニルオキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～4の（ハロアルキル）－SO₂－O－基を示す。

【0073】

C₁～C₄ ハロアルキルスルホニルオキシ基としては、例えば、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、2, 2, 2－トリフルオロエタンスルホニルオキシ基、3, 3, 3－ト

50

リフルオロプロパンスルホニルオキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

好ましい $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルオキシ基としては、例えば、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【0075】

$C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホニルオキシ基とは、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール部分が上記の意味である炭素数が6～10の（アリール）-SO₂-O-基を示す。

【0076】

$C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホニルオキシ基としては、例えば、フェニルスルホニルオキシ基が挙げられる。

【0077】

2. 本発明のトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法

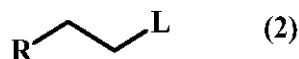
本発明は、一般式(2)で表されるアルキル化合物を原料化合物とし、この原料化合物とフッ素化合物とを混合した原料混合物にチオホスゲンを添加して原料化合物のL基をトリフルオロメチル化反応により反応させることで、トリフルオロメチルチオアルキル化合物を製造する方法である。以下、本発明で使用する化合物や反応条件等について詳細に説明する。

【0078】

(原料化合物)

本発明において使用される原料は、
一般式(2)：

【化3】



(式中、Rは、R1により置換されていても良い $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、R1により置換されていても良い $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、R1により置換されていても良い $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリール($C_1 \sim C_4$)アルコキシ基を示し、

R1は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルオキシ基、1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基又は1又は2個以上の同一又は異なるR2により置換されても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリール($C_1 \sim C_4$)アルコキシ基を示し、

R2は、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基又は $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル基を示し、

Lは、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニルオキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルオキシ基又は置換基を有していても良い $C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホニルオキシ基を示す。)で表されるアルキル化合物であり、従来技術において用いられている反応性の高いアルキル化合物ではなく、反応性の低いアルキル化合物である。

【0079】

反応性の高いアルキル化合物とは、例えば、ベンジル位、カルボニル炭素のアルファ位、アリル位又はプロパルギル位等にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基等の脱離基を有しているアルキル化合物を示す。ベンジル位に脱離基を有するアルキル化合物とは、具体的には上記特許文献2及び3で使用される原料化合物であり、加熱しない条件下でも速やかにトリフルオロメチルチオ化反応が進行する。

【0080】

アリル位、プロパルギル位に脱離基を有しているアルキル化合物についても、上記特許文献2の反応条件を適用したところ、室温にて速やかに反応が進行し、高収率で目的化合物が得られた（後述する参考例1，2）。したがって、本明細書中においては、アリル位、プロパルギル位に脱離基を有しているアルキル化合物も反応性の高いアルキル化合物群に含まれる。

10

【0081】

反応性の低いアルキル化合物とは、上記反応性の高いアルキル化合物を含まない化合物群を意味する。また、反応性の低いアルキル化合物の側鎖及び主鎖にアルケン、アルキンを含んでいても、一般式(2)を指して広義の意味で反応性の低いアルキル化合物と呼ぶことがある。

【0082】

前記一般式(2)のアルキル化合物としては、具体的に例えば、(2-ブロモエチル)ベンゼン、ベンジル=2-ブロモエチル=エーテル、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-ヨードプロパン、1-ブロモブタン、4-ブロモ-1-ブテン、4-ヨード-1-ブチン、1-ブロモ-5-メトキシペンタン、5-ブロモペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル、5-ブロモペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル、酢酸5-ブロモペンチル、6-ブロモヘキサン酸エチル、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、1-ヨードヘキサン、酢酸6-ブロモヘキシル、6-ブロモヘキシル=2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル、6-ブロモヘキシル=2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル、1-ブロモヘプタン、1-ブロモ-3-ヘプテン、1-ブロモ-3-ヘプチン、1-ヨードオクタン、メタンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、1-ブロモ-3-オクチン、1-ブロモノナン、1-ブロモ-4-ノネン、1-ヨード-4-ノニン、1-ブロモデカン、10-ブロモ-4-デセン、10-ヨード-4-デシン、1-ブロモウンデカン、11-ブロモ-5-ウンデセン、11-ヨード-5-ウンデシン、11-ブロモ-1-ウンデセン、1-ブロモドデカン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0083】

(フッ素化合物)

本発明で使用されるフッ素化合物としては、例えば、フッ化テトラアルキルアンモニウム塩類；フッ化アルカリ金属塩類；フッ化アルカリ土類金属類；及びそれらの混合物を挙げることができる。これらのうち、より好ましくはフッ化テトラアルキルアンモニウム塩類；フッ化アルカリ金属塩類；及びそれらの混合物が挙げられる。

40

【0084】

これらのフッ素化合物の具体例としては、好ましくはフッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム及びいかなる割合のそれらのいかなる混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。より好ましいフッ素化合物の具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、及びいかなる割合のそれらのいかなる混合物が挙げられる。更に好ましいフッ素化合物の具体例としては、フッ化カリウムが挙げられる。当該フッ素化合物の形態は、反応が進行する限りは、いずれの形態でもよく、当業者が適宜に選択することができる。

【0085】

50

(フッ化カリウム)

本発明で使用するフッ化カリウムの形態は、反応が進行する限りは、いずれの形態でもよく、当業者が適宜に選択することができる。フッ化カリウムは通常に市販されているフッ化カリウムを直接用いることができ、溶媒に均一に溶解した状態、あるいは一部が溶解した状態でも使用可能である。当該フッ化カリウムには、反応有機溶媒への溶解、分散性の面から微粉体で比表面積が大きいスプレードライ製法によるフッ化カリウムが含まれる。

【0086】

(フッ素化合物の使用量)

本発明におけるフッ素化合物の使用量は、反応が進行する限りは、いずれの量でもよく、当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、フッ素化合物の使用量は、一般式(2)で表されるアルキル化合物1.0モルに対して3.0モル以上の範囲、好ましくは3.0モル以上15.0モル以下の範囲、より好ましくは3.0モル以上12.0モル以下の範囲、更に好ましくは4.0モル以上9.0モル以下の範囲を例示できる。

10

【0087】

(チオホスゲンの使用量)

本発明におけるチオホスゲンの使用量は、反応が進行する限りは、いずれの量でもよく、当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、チオホスゲンの使用量は、一般式(2)で表されるアルキル化合物1.0モルに対して0.9モル以上5.0モル以下の範囲、好ましくは1.0モル以上3.0モル以下の範囲、より好ましくは1.0モル以上2.0モル以下の範囲を例示できる。

20

【0088】

(溶媒)

本発明は、好ましくは溶媒を使用して行われる。本発明において使用される溶媒としては、例えば、ニトリル類(例えば、アセトニトリル等)；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、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等)；ハロゲン化炭化水素類(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等)；芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等)；アミド類(例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン(NMP)等)；イミダゾリノン類(例えば、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン(DMI)等)；スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)等)；及びいかなる割合のそれらの混合溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら溶媒の好ましい例としては、アセトニトリルを挙げることができる。

30

本発明で使用するアセトニトリルは、脱水されていることが好ましいが、脱水方法は当業者が適宜に調整することができる。

【0089】

(溶媒の使用量)

本発明における溶媒の使用量は、反応が進行する限りは、いずれの量でもよい。本発明における溶媒の使用量は、当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、溶媒の使用量としては、例えば、一般式(2)の化合物1.0モルに対して、0.01~50L(リットル)であり、好ましくは0.1~15Lであり、より好ましくは0.1~10Lである。

40

【0090】

(反応温度)

本発明におけるトリフルオロチオメチル化反応の反応温度は、当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、反応温度としては、通常は50℃以上かつ使用される溶媒の沸点以下の範囲内であり、好ましくは50℃以上11

50

0℃以下の範囲、より好ましくは60℃以上100℃以下の範囲、更に好ましくは70℃以上90℃以下の範囲を例示できる。

【0091】

(反応時間)

本発明におけるトリフルオロチオメチル化反応の反応時間は、特に制限されない。本発明における反応時間は、当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、反応時間として、通常は0.5時間～48時間、好ましくは1時間～36時間、より好ましくは1時間～24時間の範囲を例示できる。ここで、「反応時間」とは、全量のチオホスゲンを添加した直後から反応を終了するまでの時間を意味する。本発明における反応時間は、未反応の原料が消費されるための熟成期間のことであり、チオホスゲンの添加時間とは区別される。

10

【0092】

(生成物)

本発明により製造される生成物は、
一般式(1)：

【化4】



20

(式中、Rは上記一般式(2)で定義した通りである。)で表されるトリフルオロメチルチオアルキル化合物である。

【0093】

前記一般式(1)のトリフルオロメチルチオアルキル化合物としては、具体的に例えば、[2-(トリフルオロメチルチオ)エチル]ベンゼン、ベンジル=2-(トリフルオロメチルチオ)エチル=エーテル、1-トリフルオロメチルチオプロパン、1-トリフルオロメチルチオブタン、4-トリフルオロメチルチオ-1-ブテン、4-トリフルオロメチルチオ-1-ブチン、5-トリフルオロメチルチオペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル、5-トリフルオロメチルチオペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル、6-トリフルオロメチルチオヘキサン酸エチル、酢酸5-(トリフルオロメチルチオ)ペンチル、1-メトキシ-5-トリフルオロメチルチオペンタン、1-トリフルオロメチルチオヘキサン、酢酸6-トリフルオロメチルチオヘキシル、6-トリフルオロメチルチオヘキシル=2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル、6-トリフルオロメチルチオヘキシル=2, 4-ジメチル-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル、1-トリフルオロメチルチオヘプタン、1-トリフルオロメチルチオ-3-ヘプテン、1-トリフルオロメチルチオ-3-ヘプチン、1-トリフルオロメチルチオオクタン、1-(トリフルオロメチルチオ)-3-オクチン、1-トリフルオロメチルチオノナン、1-トリフルオロメチルチオ-4-ノネン、1-トリフルオロメチルチオ-4-ノニン、1-トリフルオロメチルチオデカン、10-トリフルオロメチルチオ-4-デセン、10-トリフルオロメチルチオ-4-デシン、1-トリフルオロメチルチオウンデカン、11-トリフルオロメチルチオ-5-ウンデセン、11-トリフルオロメチルチオ-5-ウンデシン、11-(トリフルオロメチルチオ)-1-ウンデセン、1-トリフルオロメチルチオドデカン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0094】

3. チオホスゲンの添加条件

本発明は、一般式(2)の原料化合物とフッ素化合物とを含む原料混合物にチオホスゲンを45℃以上の添加温度かつ0.25時間以上の添加時間で添加することの特徴とする。以下、チオホスゲンの添加条件について詳細に説明する。

50

【0095】

(添加方法)

原料混合物へのチオホスゲンの添加は、公知の方法で行うことができる。例えば、分液ロート、滴下ロート、ピュレット、シリンジ等を使用して反応系に滴下する方法などを挙げることができる。少量のチオホスゲンを時間かけて添加する場合は、シリンジとシリンジポンプを組み合わせて使用することが好ましい。大量のチオホスゲンを反応缶等に時間をかけて添加する場合は、定量ポンプ、滴下槽等を使用して反応系に滴下する方法などを挙げることができる。また、チオホスゲンの添加の際は、反応を進行させるためにスターラーなどで原料混合物を攪拌することが好ましい。

【0096】

(添加温度)

本発明におけるチオホスゲンの添加温度は、45℃以上であれば当業者が適宜に調整することができる。収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、添加温度としては、通常は45℃以上かつ使用される溶媒の沸点以下の範囲内であり、好ましくは50℃以上110℃以下の範囲、より好ましくは60℃以上100℃以下の範囲、更に好ましくは70℃以上90℃以下の範囲を例示できる。ここで、「添加温度」とは、チオホスゲンを添加した直後の反応系の温度を意味する。なお、原料混合物に対して一度に添加するチオホスゲンの量が相対的に少なければ、チオホスゲンの温度が反応系に与える影響が少ないと考えられるため、添加時の原料混合物の温度を添加温度とすることもできる。

【0097】

(添加時間)

本発明におけるチオホスゲンの添加時間は、0.25時間（すなわち、15分間）以上であれば当業者が適宜に調整することができる。特に収率向上の観点から、本発明における添加時間の下限として、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1.0時間以上、更に好ましくは2.0時間以上、特に好ましくは3.5時間以上を例示できる。加えて、特に副生成物抑制及び経済効率等の観点から、本発明における添加時間の上限として、好ましくは48時間以下、より好ましくは36時間以下、更に好ましくは24時間以下、特に好ましくは12時間以下を例示できる。本発明における添加時間の範囲は、上記の下限と上限を組み合わせて当業者が適宜に調整することができる。添加時間の上限と下限の組み合わせとしては、例えば、好ましくは0.5時間～48時間、より好ましくは1.0時間～36時間、更に好ましくは2.0時間～24時間、特に好ましくは3.5時間～12時間を例示できる。しかし、本発明はこれら組みあわせによって何ら限定されるものではない。ここで、「添加時間」とは、チオホスゲンを反応系に添加し始めてから、全量を反応系に添加し終わるまでの時間を意味する。

【0098】

一般式(2)で表される化合物1モルに対するチオホスゲンの添加速度（以下、「モル添加速度」という）としては、通常10モル/時間以下であることが好ましい。モル添加速度が10モル/時間以下であると、目的物質の収率が高くなる傾向がある。モル添加速度は、5モル/時間以下であることが好ましく、2モル/時間以下であることがより好ましく、1モル/時間以下であることが更に好ましい。加えて、特に副生成物抑制及び経済効率等の観点から、本発明におけるモル添加速度の下限として、好ましくは0.028モル/時間以上、より好ましくは0.042モル/時間以上、更に好ましくは0.083モル/時間以上を例示できる。本発明におけるモル添加速度の範囲は、上記の上限と下限を組み合わせて当業者が適宜に調整することができる。モル添加速度の上限と下限の組み合わせとしては、例えば、好ましくは0.028～5モル/時間、より好ましくは0.042～2モル/時間、更に好ましくは0.083～1モル/時間を例示できる。しかし、本発明はこれら組みあわせによって何ら限定されるものではない。なお、モル添加速度は以下の式で表される。

モル添加速度 = (添加開始から終了までのチオホスゲンの全添加量 (mol) / 添加時間 (h)) / 添加前の原料混合物中に含まれる一般式(2)のモル数 (mol)

【0099】

チオホスゲンの添加は、添加開始から終了までほぼ一定の速度で行うことが好ましいが、添加時間の間に添加速度に多少の変動があっても許容される。許容されるモル添加速度の変動幅としては、モル添加速度に対して $-20 \sim +20\%$ の範囲内であり、 $-10 \sim +10\%$ の範囲内が好ましく、 $-5 \sim +5\%$ の範囲内がより好ましい。

【0100】

(添加温度と添加時間の組み合わせ)

本発明において目的物を高収率で得るためには、アルキル化合物とフッ素化合物の存在下、加熱しながらチオホスゲンをゆっくりと添加することが重要である。本発明者が詳細に条件検討を行ったところ、好ましい添加時間は、添加温度により影響を受けることが明らかとなった。以下、実施例及び参考例について詳細に説明する。

10

【0101】

チオホスゲンの添加温度が 40°C である場合、チオホスゲンを3.5時間かけて添加しても目的物を高収率で得ることはできなかった。チオホスゲンの添加温度が 50°C である場合、チオホスゲンを3.5時間かけて添加した場合に中程度の収率で目的物が得られた。チオホスゲンの添加温度が 60°C である場合、チオホスゲンを1時間かけて添加した場合に中程度の収率で目的物が得られ、2時間かけて添加した場合に高収率で目的物が得られ、3.5時間かけて添加した場合に更に高収率で目的物が得られた。チオホスゲンの添加温度が 80°C である場合、チオホスゲンを0.5時間かけて添加した場合に中程度の収率で目的物が得られ、1時間かけて添加した場合に高収率で目的物が得られた。

20

【0102】

したがって、添加温度と添加時間の組み合わせは、収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、添加温度が $45 \sim 55^{\circ}\text{C}$ である場合、通常は3.5時間 $\sim$ 48時間、好ましくは3.5時間 $\sim$ 36時間、より好ましくは3.5時間 $\sim$ 24時間の添加時間を例示できる。添加温度が $55 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である場合、通常は1.0時間 $\sim$ 48時間、好ましくは2.0時間 $\sim$ 36時間、より好ましくは3.5時間 $\sim$ 24時間を例示できる。添加温度が $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ である場合、通常は0.5時間 $\sim$ 48時間、好ましくは1.0時間 $\sim$ 36時間、より好ましくは1.0時間 $\sim$ 24時間、更に好ましくは2.0時間 $\sim$ 12時間を例示できる。しかし、本発明はこれら組み合わせによって何ら限定されるものではなく、添加温度と添加時間の組み合わせは当業者が適宜に調整することができる。

30

【0103】

また、収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、添加温度と添加時間の組み合わせの条件として、以下の範囲内となるように設定することが好ましい。

$$\text{添加時間 (h)} \times (\text{添加温度 (}^{\circ}\text{C)} - 45) \geq 10$$

上記「添加時間 (h) $\times$ (添加温度 ($^{\circ}\text{C}$) $- 45$)」が10を下回ると、収率が低くなる傾向がある。目的物質の収率の観点から、「添加時間 (h) $\times$ (添加温度 ($^{\circ}\text{C}$) $- 45$)」の値としては、15以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましく、50以上であることが更に好ましい。加えて、特に副生成物抑制及び経済効率等の観点から、本発明における「添加時間 (h) $\times$ (添加温度 ($^{\circ}\text{C}$) $- 45$)」の上限として、好ましくは2340以下、より好ましくは1320以下、更に好ましくは540以下を例示できる。本発明における「添加時間 (h) $\times$ (添加温度 ($^{\circ}\text{C}$) $- 45$)」の範囲は、上記の上限と下限を組み合わせで当業者が適宜に調整することができる。「添加時間 (h) $\times$ (添加温度 ($^{\circ}\text{C}$) $- 45$)」の上限と下限の組み合わせとしては、例えば、好ましくは15 $\sim$ 2340、より好ましくは25 $\sim$ 1320、更に好ましくは50 $\sim$ 540を例示できる。しかし、本発明はこれら組み合わせによって何ら限定されるものではない。

40

【0104】

さらに、収率、副生成物抑制及び経済効率等の観点から、モル添加速度と添加温度との関係が以下の範囲内となるように設定することが好ましい。

$$1 \leq \text{モル添加速度 (モル/時間)} \times (\text{添加温度 (}^{\circ}\text{C)} - 45) \leq 400$$

上記範囲は、1.2以上300以下であることが好ましく、2以上100以下であるこ

50

とがより好ましく、5以上50以下であることが更に好ましい。

【0105】

以上、本発明によれば、特許文献1のように複数の工程を要することなく、かつチオホスゲンなど安価に入手可能な原料を用いて目的物質であるトリフルオロメチルチオアルキル化合物を得ることができるため、生産性やコストの面から工業的に好ましい。また、特許文献3に記載されたビーズ攪拌など特殊な反応装置を用いる必要もないため、この点からも工業的に好ましいといえる。

【0106】

本発明の製造方法で製造されるトリフルオロメチルチオアルキル化合物は、医薬品及び農薬（医薬品及び農薬）やその中間体として有用である。具体的には、特許文献1にも記載されているように、殺虫剤や殺ダニ剤などの有害生物防除剤やその中間体として有用である。

10

【実施例】

【0107】

次に、実施例を挙げて本発明の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0108】

以下の実施例において、室温とは、通常10℃～35℃の範囲である。

本明細書中、実施例、比較例及び参考例のチオホスゲンの添加には、特に記載のない限り次の機器を用いた。

滴下装置；フローマイクロ反応用シリンジポンプ（YSP-101 YMC社製）

20

注射器；glass Syringe 10ml Hamilton gastight #1010, teflon luer and plunger seal（HAMILTON製）

本明細書中、実施例、比較例及び参考例の各物性の測定には次の機器を用いた。

¹H核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）；JEOL JMN-ECS300又はJEOL JMN-Lambda-400（日本電子株式会社製）、内部基準物質：テトラメチルシラン（TMS）

ガスクロマトグラフィー分析（GC分析）；6850 Network GC System（Agilent Technologies製）、検出方法：FID

GC分析方法に関しては、必要に応じて、以下の文献を参照することができる。

30

文献（a）：（社）日本化学会編、「新実験化学講座9 分析化学 II」、第60～86頁（1977年）、発行者 飯泉新吾、丸善株式会社（例えば、カラムに使用可能な固定相液体に関しては、第66頁を参照できる。）

文献（b）：（社）日本化学会編、「実験化学講座20-1 分析化学」第5版、第121～129頁（2007年）、発行者 村田誠四郎、丸善株式会社（例えば、中空キャピラリー分離カラムの具体的な使用方法に関しては、第124～125頁を参照できる。）

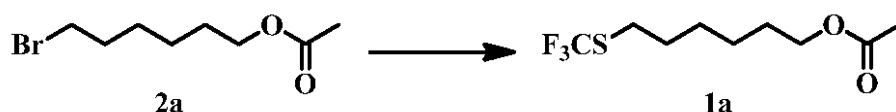
【0109】

（実施例1）

酢酸6-（トリフルオロメチルチオ）ヘキシルの製造

【化5】

40



【0110】

酢酸6-ブロモヘキシル15.0g（67.2mmol）とフッ化カリウム23.4g（403mmol）のアセトニトリル400mL溶液に、チオホスゲン7.2mL（94mmol）を加熱還流下1時間かけて滴下ロートにて滴下した（この時の反応系内の温度は80℃であった）。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、反応混合物を室温にな

50

るまで放冷し、不溶物を濾別した。ろ液に水を加えジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物を減圧蒸留（20 hPa、沸点122–124℃）により精製し、淡黄色液体の酢酸6-（トリフルオロメチルチオ）ヘキシル15.6 gを得た（収率95%）。

¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃）δ（ppm）：1.35–1.50（m, 4H）, 1.59–1.73（m, 4H）, 2.05（s, 3H）, 2.88（t, 2H）, 4.06（t, 2H）

【0111】

実施例1の結果を、原料（酢酸6-ブロモヘキシル）のモル数（表中の「原料（mmol）」）、チオホスゲンの全添加モル数（表中の「チオホスゲン（mmol）」）、添加時間（表中の「添加時間（h）」）、添加温度（表中の「添加温度（℃）」）、反応時間（表中の「反応時間（h）」）、原料1モルあたりのチオホスゲンの添加速度（表中の「モル添加速度（mol/h）」）、「添加時間×（添加温度–45）」の値（表中の「T*（C–45）（h・℃）」）、「モル添加速度×（添加温度–45）」の値（表中の「V*（C–45）（mol・℃/h）」）の順に表1にまとめた。

【0112】

（実施例2～4）

酢酸6-ブロモヘキシル1.2 g（5.5 mmol）、フッ化カリウム1.9 g（33 mmol）のアセトニトリル32 mL溶液に、添加温度、添加時間をそれぞれ変化させチオホスゲン0.60 mL（7.7 mmol）のアセトニトリル4.5 mL溶液を滴下した。1時間攪拌した後、反応混合物の一部をGCにより分析し、目的物の収率を全面積百分率法により算出した。結果を実施例1と同様に表1にまとめた。なお、実施例2～4のGC分析において、目的物以外は未反応の原料化合物（酢酸6-ブロモヘキシル）が検出された。

【0113】

【表1】

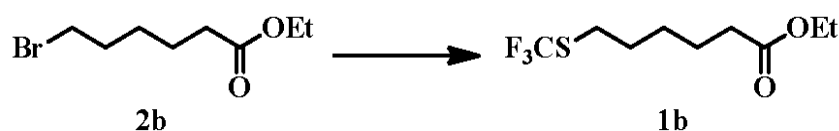
	原料 (mmol)	チオホス ゲン(mmol)	添加 時間(h)	添加 温度(℃)	反応 時間(h)	モル添加 速度(mol/h)	T*(C-45) (h・℃)	V*(C-45) (mol・℃/h)	収率 (%)
実施例1	67.2	94	1	80	1	1.4	35	48.96	95
実施例2	5.5	7.7	2	60	1	0.7	30	10.5	88
実施例3	5.5	7.7	3.5	60	1	0.4	52.5	6	91
実施例4	5.5	7.7	1	80	1	1.4	35	49	96

【0114】

（実施例5）

6-（トリフルオロメチルチオ）ヘキサン酸エチルの製造

【化6】



【0115】

6-ブロモヘキサン酸エチル2.4 g（11 mmol）とフッ化カリウム3.8 g（65 mmol）のアセトニトリル62 mL溶液に、チオホスゲン1.2 mL（15 mmol）のアセトニトリル3.8 mL溶液を加熱還流下1時間かけて滴下した（この時の反応系の温度は80℃であった）。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグ

ネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより、赤褐色液体の6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキサン酸エチル2.5gを得た(収率96%)。結果を表2にまとめた。

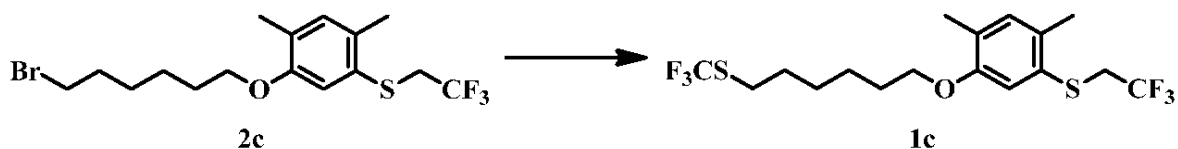
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.26 (t, 3H), 1.41–1.48 (m, 2H), 1.62–1.75 (m, 4H), 2.31 (t, 2H), 2.88 (t, 2H), 4.13 (t, 2H)

【0116】

(実施例6)

6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテルの製法

【化7】



【0117】

6-ブロモヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル1.0g (2.5 mmol) とフッ化カリウム0.87g (15 mmol) のアセトニトリル15 mL 溶液に、チオホスゲン0.27 mL (3.5 mmol) のアセトニトリル2.0 mL 溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、反応混合物を室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、無色液体の6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル0.87gを得た(収率83%)。結果を表2にまとめた。

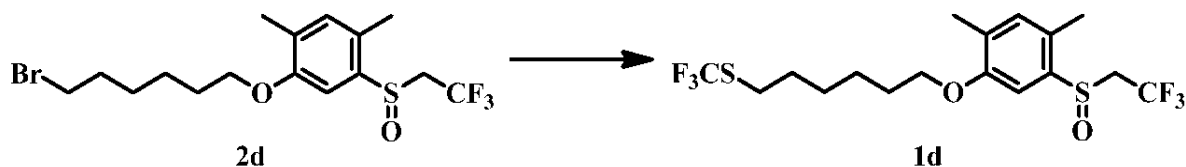
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.48–1.53 (m, 4H), 1.69–1.85 (m, 4H), 2.17 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.90 (t, 2H), 3.31 (q, 2H), 3.94 (t, 2H), 6.96 (s, 1H), 7.00 (s, 1H)

【0118】

(実施例7)

6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテルの製法

【化8】



【0119】

6-ブロモヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル0.30g (0.72 mmol) とフッ化カリウム0.25g (4.3 mmol) のアセトニトリル5.0 mL 溶液に、チオホスゲン0.080 mL (1.0 mmol) のアセトニトリル1.0 mL 溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽

出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、淡褐色液体の6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキシル=2,4-ジメチル-5-(2,2,2-トリフルオロエチルスルフィニル)フェニル=エーテル0.29 gを得た(収率91%)。結果を表2にまとめた。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.49–1.52 (m, 4H), 1.71–1.76 (m, 2H), 1.78–1.85 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.90 (t, 2H), 3.32–3.44 (m, 2H), 4.04 (t, 2H), 7.01 (s, 1H), 7.37 (s, 1H)

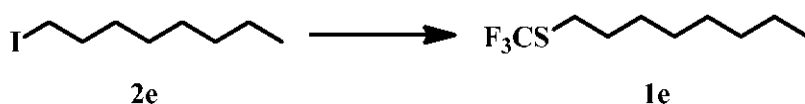
10

【0120】

(実施例8)

1-(トリフルオロメチルチオ)オクタンの製造

【化9】



【0121】

1-ヨードオクタン2.6 g (11 mmol)とフッ化カリウム3.8 g (65 mmol)のアセトニトリル62 mL溶液に、チオホスゲン1.2 mL (15 mmol)のアセトニトリル3.8 mL溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより赤褐色液体の1-(トリフルオロメチルチオ)オクタン2.2 gを得た(収率95%)。結果を表2にまとめた。

20

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.89 (t, 3H), 1.27–1.43 (m, 10H), 1.65–1.72 (m, 2H), 2.87 (t, 2H)

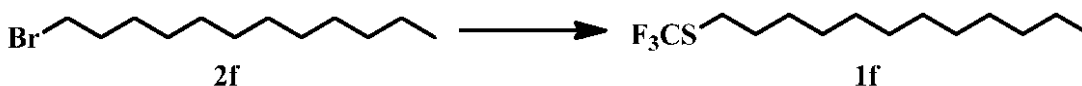
30

【0122】

(実施例9)

1-(トリフルオロメチルチオ)ドデカンの製造

【化10】



【0123】

1-ブロモドデカン2.7 g (11 mmol)とフッ化カリウム3.8 g (65 mmol)のアセトニトリル62 mL溶液に、チオホスゲン1.2 mL (15 mmol)のアセトニトリル3.8 mL溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより赤褐色液体の1-(トリフルオロメチルチオ)ドデカン2.9 gを得た(99%)。結果を表2にまとめた。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.88 (t, 3H), 1.23–1.43 (m, 16H), 1.64–1.72 (m, 2H), 2.87 (t, 2H)

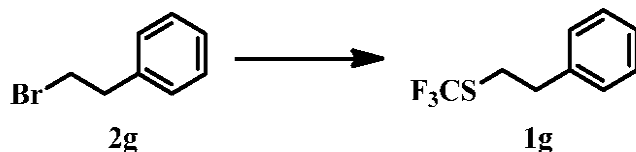
50

【0124】

(実施例10)

[2-(トリフルオロメチルチオ)エチル]ベンゼンの製法

【化11】



【0125】

10

(2-ブロモエチル)ベンゼン2.00g(11mmol)とフッ化カリウム3.8g(65mmol)のアセトニトリル62mL溶液に、チオホスゲン1.2mL(15mmol)のアセトニトリル3.8mL溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した。分液した有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無機物を濾別後、減圧下溶媒を留去することで、褐色液体の[2-(トリフルオロメチルチオ)エチル]ベンゼン2.2gを得た(収率98%)。結果を表2にまとめた。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.97–3.02 (m, 2H), 3.11–3.16 (m, 2H), 7.18–7.35 (m, 5H)

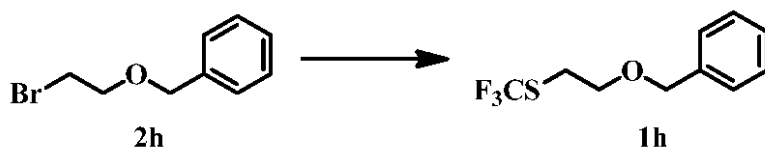
20

【0126】

(実施例11)

ベンジル=2-(トリフルオロメチルチオ)エチル=エーテルの製法

【化12】



30

【0127】

ベンジル=2-ブロモエチル=エーテル0.90g(4.2mmol)とフッ化カリウム1.5g(25mmol)のアセトニトリル24mL溶液に、チオホスゲン0.45mL(5.9mmol)のアセトニトリル4.5mL溶液を加えて加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、無色液体のベンジル=2-(トリフルオロメチルチオ)エチル=エーテル0.80gを得た(収率81%)。結果

40

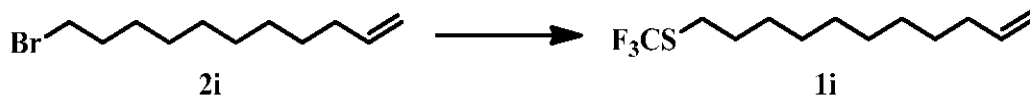
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.10 (t, 2H), 3.72 (t, 2H), 4.56 (s, 2H), 7.29–7.38 (m, 5H)

【0128】

(実施例12)

11-(トリフルオロメチルチオ)-1-ウンデセンの製法

【化 1 3】



【0 1 2 9】

11-ブロモ-1-ウンデセン 1.3 g (5.5 mmol) とフッ化カリウム 1.9 g (33 mmol) のアセトニトリル 32 mL 溶液に、チオホスゲン 0.59 mL (7.7 mmol) のアセトニトリル 4.4 mL 溶液を加えて加熱還流下 1 時間かけて滴下した（この時の反応系内の温度は 80℃であった）。反応混合物を加熱還流下 1 時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することで、褐色液体の 11-(トリフルオロメチルチオ)-1-ウンデセン 1.30 g を得た（収率 93%）。なお、¹H-NMR より得られた生成物には原料である 11-ブロモ-1-ウンデセンが 15% 含まれていたため、純度より算出した収率を 79% として表 2 にまとめた。

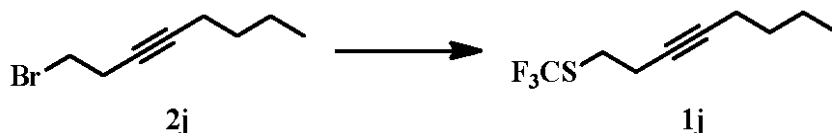
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.26–1.43 (m, 12 H), 1.65–1.72 (m, 2 H), 2.01–2.07 (m, 2 H), 2.87 (t, 2 H), 4.91–5.02 (m, 2 H), 5.76–5.86 (m, 1 H)

【0 1 3 0】

(実施例 13)

1-(トリフルオロメチルチオ)-3-オクチンの製法

【化 1 4】



【0 1 3 1】

1-ブロモ-3-オクチン 1.00 g (5.3 mmol) とフッ化カリウム 1.8 g (32 mmol) のアセトニトリル 30 mL 溶液に、チオホスゲン 0.56 mL (7.4 mmol) のアセトニトリル 2.0 mL 溶液を加えて加熱還流下 1 時間かけて滴下した（この時の反応系内の温度は 80℃であった）。反応混合物を加熱還流下 1 時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することで、褐色液体の 1-(トリフルオロメチルチオ)-3-オクチン 1.1 g を得た（収率 95%）。なお、¹H-NMR より、得られた生成物には原料である 1-ブロモ-3-オクチンが 14% 含まれていたため、純度より算出した収率を 82% として表 2 にまとめた。

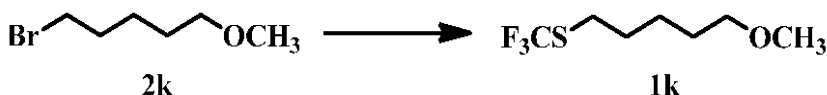
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.91 (t, 3 H), 1.38–1.52 (m, 4 H), 2.12–2.18 (m, 2 H), 2.53–2.59 (m, 2 H), 3.01 (t, 2 H)

【0 1 3 2】

(実施例 14)

1-メトキシ-5-(トリフルオロメチルチオ)ペンタンの製造

【化 1 5】



10

20

30

40

50

【0133】

1-ブロモ-5-メトキシペンタン10.0g(55.2mmol)とフッ化カリウム19.2g(331mmol)のアセトニトリル320mL溶液に、チオホスゲン5.9mL(77mmol)のアセトニトリル4.0mL溶液を加熱還流下1時間かけて滴下ロータにて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、反応溶液を室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物を減圧蒸留(60hPa、沸点89-92℃)により精製し、黄色液体の1-メトキシ-5-(トリフルオロメチルチオ)ペンタン9.6gを得た(収率86%)。結果を表2にまとめた。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.43-1.51 (m, 2H), 1.56-1.64 (m, 2H), 1.68-1.76 (m, 2H), 2.89 (t, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.38 (t, 2H)

【0134】

【表2】

	原料 (mmol)	チオホス ゲン(mmol)	添加 時間(h)	添加 温度(℃)	反応 時間(h)	モル添加 速度(mol/h)	T*(C-45) (h・℃)	V*(C-45) (mol・℃/h)	収率 (%)
実施例5	11	15	1	80	1	1.36	35	47.73	96
実施例6	2.5	3.5	1	80	1	1.4	35	49	83
実施例7	0.72	1	1	80	1	1.39	35	48.61	91
実施例8	11	15	1	80	1	1.36	35	47.73	95
実施例9	11	15	1	80	1	1.36	35	47.73	99
実施例10	11	15	1	80	1	1.36	35	47.73	98
実施例11	4.2	5.9	1	80	1	1.4	35	49.17	81
実施例12	5.5	7.7	1	80	1	1.4	35	49	79
実施例13	5.3	7.4	1	80	1	1.4	35	48.87	82
実施例14	55.2	77	1	80	1	1.39	35	48.82	86

【0135】

(比較例1~12、実施例15~17, 19, 21, 23~26)

1-ブロモ-5-メトキシペンタン1.0g(5.5mmol)、フッ化カリウム1.4g(23mmol)のアセトニトリル32mL溶液に、添加温度、添加時間をそれぞれ変化させチオホスゲン0.51mL(6.6mmol)のアセトニトリル4.5mL溶液を滴下し比較実験を行った。反応混合物の一部をGCにより分析し、目的物の収率を全面積百分率法により算出した。結果を表3にまとめた。表中のチオホスゲンの添加時間について、数値「0」の箇所はチオホスゲンの全量を一度に加えたことを示している。また、数値「∞」は無量大を意味する。なお、比較例1~12、実施例15~17, 19, 21, 23~26のGC分析において、目的物以外は未反応の原料化合物(1-ブロモ-5-メトキシペンタン)が検出された。

【0136】

(実施例18, 20, 22, 27)

1-ブロモ-5-メトキシペンタン2.0g(11.0mmol)、フッ化カリウム2.7g(46mmol)のアセトニトリル64mL溶液に、滴下温度、滴下時間をそれぞれ変化させチオホスゲン1.0mL(13.3mmol)のアセトニトリル4.0mL溶液を滴下し比較実験を行った。反応混合物の一部をGCにより分析し、目的物の収率を全面積百分率法により算出した。結果を表3にまとめた。なお、実施例18, 20, 22, 27のGC分析において、目的物以外は未反応の原料化合物(1-ブロモ-5-メトキシペンタン)が検出された。

【0137】

【表 3】

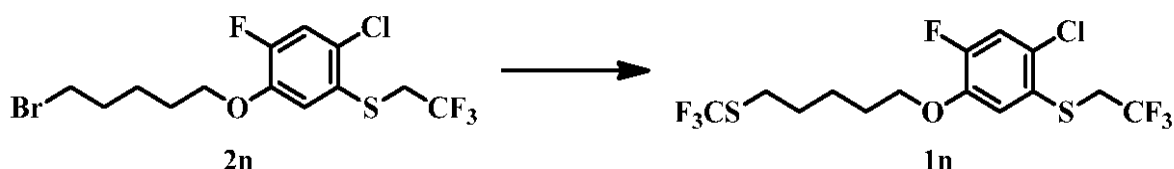
	原料 (mmol)	チオホス ゲン(mmol)	添加 時間(h)	添加 温度(℃)	反応 時間(h)	モル添加 速度(mol/h)	T*(C・45) (h・℃)	V*(C・45) (mol・℃/h)	収率 (%)
比較例1	5.5	6.6	0	40	1	∞	0	∞	5
比較例2	5.5	6.6	0	40	6	∞	0	∞	47
比較例3	5.5	6.6	3.5	40	1	0.34	-17.5	-1.71	51
比較例4	5.5	6.6	3.5	40	6	0.34	-17.5	-1.71	59
比較例5	5.5	6.6	0	50	1	∞	0	∞	36
比較例6	5.5	6.6	0	50	6	∞	0	∞	42
実施例15	5.5	6.6	3.5	50	1	0.34	17.5	1.71	68
実施例16	5.5	6.6	3.5	50	6	0.34	17.5	1.71	76
比較例7	5.5	6.6	0	60	1	∞	0	∞	49
比較例8	5.5	6.6	0	60	6	∞	0	∞	55
実施例17	5.5	6.6	1	60	1	1.2	15	18	67
実施例18	11	13.3	1	60	4	1.21	15	18.14	77
実施例19	5.5	6.6	2	60	1	0.6	30	9	75
実施例20	11	13.3	2	60	3	0.6	30	9.07	82
実施例21	5.5	6.6	3.5	60	1	0.34	52.5	5.14	81
実施例22	11	13.3	3.5	60	3	0.35	52.5	5.18	95
比較例9	5.5	6.6	0	80	1	∞	0	∞	0
比較例10	5.5	6.6	0	80	3	∞	0	∞	7
比較例11	5.5	6.6	0.083 (5min)	80	1	14.40	2.92	504	51
比較例12	5.5	6.6	0.083 (5min)	80	2	14.40	2.92	504	61
実施例23	5.5	6.6	0.5	80	1	2.4	17.5	84	68
実施例24	5.5	6.6	0.5	80	2	2.4	17.5	84	83
実施例25	5.5	6.6	1	80	1	1.2	35	42	94
実施例26	5.5	6.6	2	80	1	0.6	70	21	89
実施例27	11	13.3	3.5	80	1	0.35	122.5	12.09	95

【0138】

(実施例28)

5-(トリフルオロメチルチオ)ペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテルの製法

【化18】



【0139】

5-ブロモペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル 1.0 g (2.4 mmol) とフッ化カリウム 0.85 g (15 mmol) のアセトニトリル 14 mL 溶液に、チオホスゲン 0.26 mL (3.4 mmol) のアセトニトリル 2.0 mL 溶液を加熱還流下 1 時間かけて滴下した (この時の反応系内の温度は 80℃であった)。反応混合物を加熱還流下 1 時間攪拌した後、室温になるまで放冷した。反応混合物に水を加え、ジイソプロピルエーテルにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより褐色液体の 5-(トリフルオロメチルチオ)ペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル 1.0 g を得た (収率 95%)。結果を表 4 にまとめた。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.58–1.66 (m, 2

H), 2.92 (t, 2H), 3.41 (q, 2H), 4.03 (t, 2H), 7.19–7.24 (m, 2H)

【0140】

(実施例29～31)

5-ブロモペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル 0.35 g (0.85 mmol)、フッ化カリウム 0.30 g (5.1 mmol) のアセトニトリル 5.0 mL 溶液に、添加温度、添加時間をそれぞれ変化させチオホスゲン 91 μ L (1.2 mmol) のアセトニトリル 0.50 mL 溶液を滴下した。1時間攪拌した後、反応混合物の一部をGCにより分析し、目的物の収率を全面積百分率法により算出した。結果を表4にまとめた。なお、実施例29～31のGC分析において、目的物以外は未反応の原料化合物(5-ブロモペンチル=4-クロロ-2-フルオロ-5-(2,2,2-トリフルオロエチルチオ)フェニル=エーテル)が検出された。

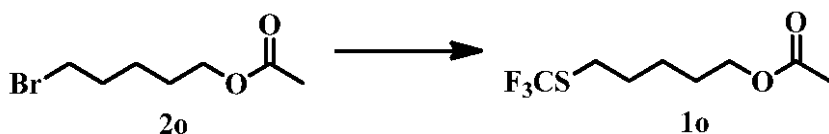
10

【0141】

(実施例32)

酢酸5-(トリフルオロメチルチオ)ペンチルの製造

【化19】



20

【0142】

酢酸5-ブロモペンチル 1.2 g (5.5 mmol) とフッ化カリウム 1.9 g (3.3 mmol) のアセトニトリル 32 mL 溶液に、チオホスゲン 0.6 mL (7.7 mmol) のアセトニトリル 4.5 mL 溶液を加熱還流下1時間かけて滴下した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物を加熱還流下1時間攪拌した後、反応混合物を室温になるまで放冷し、不溶物を濾別した。ろ液に水を加えヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより、赤褐色液体の酢酸5-(トリフルオロメチルチオ)ペンチル 1.2 g を得た(収率94%)。結果を表4にまとめた。

30

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.43–1.53 (m, 2H), 1.62–1.79 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.89 (t, 2H), 4.07 (t, 2H)

【0143】

(実施例33～35)

酢酸5-ブロモペンチル 1.2 g (5.5 mmol)、フッ化カリウム 1.9 g (3.3 mmol) のアセトニトリル 32 mL 溶液に、添加温度、添加時間をそれぞれ変化させチオホスゲン 0.60 mL (7.7 mmol) のアセトニトリル 4.5 mL 溶液を滴下した。1時間攪拌した後、反応混合物の一部をGCにより分析し、目的物の収率を全面積百分率法により算出した。結果を表4にまとめた。なお、実施例33～35のGC分析において、目的物以外は未反応の原料化合物(酢酸5-ブロモペンチル)が検出された。

40

【0144】

【表 4】

	原料 (mmol)	チオホス ゲン(mmol)	添加 時間(h)	添加 温度(℃)	反応 時間(h)	モル添加 速度(mol/h)	T*(C・45) (h・℃)	V*(C・45) (mol・℃/h)	収率 (%)
実施例28	2.4	3.4	1	80	1	1.42	35	49.58	95
実施例29	0.85	1.2	2	60	1	0.71	30	10.59	80
実施例30	0.85	1.2	3.5	60	1	0.4	52.5	6.05	87
実施例31	0.85	1.2	1	80	1	1.41	35	49.41	95
実施例32	5.5	7.7	1	80	1	1.4	35	49	94
実施例33	5.5	7.7	2	60	1	0.7	30	10.5	86
実施例34	5.5	7.7	3.5	60	1	0.4	52.5	6	92
実施例35	5.5	7.7	1	80	1	1.4	35	49	94

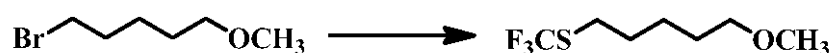
10

【0145】

(比較例13)

1-メトキシ-5-(トリフルオロメチルチオ)ペンタンの製造

【化20】



【0146】

1-ブロモ-5-メトキシペンタン 1.0 g (5.5 mmol) とフッ化カリウム 1.4 g (23 mmol) のアセトニトリル 32 mL 溶液に、0℃でチオホスゲン 0.51 mL (6.6 mmol) を加えた。反応混合物を 0℃で 2 時間攪拌した後、室温にて 6 時間攪拌した。反応混合物の一部を GC により分析し、収率を全面積百分率法により算出した結果、目的の 1-メトキシ-5-(トリフルオロメチルチオ)ペンタンが 9%、原料である 1-ブロモ-5-メトキシペンタンが 90% 検出された (収率 9%)。結果を表 5 にまとめた。

20

【0147】

実施例 14 の原料化合物 (1-ブロモ-5-メトキシペンタン) に特開 2000-53638 号公報 (特許文献 2) の方法を試みたところ、反応はほとんど進行しなかった (比較例 13)。したがって、特許文献 2 に記載の製造方法はハロゲン化ベンジル化合物のような反応性の高い化合物にのみ適用が可能であり、反応性の低いアルキル化合物のトリフルオロメチルチオ化には適していない。

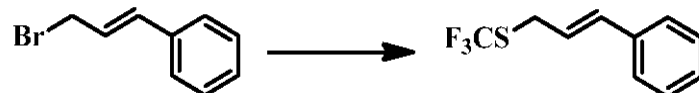
30

【0148】

(参考例 1)

1-フェニル-3-(トリフルオロメチルチオ)プロペンの製造

【化21】



【0149】

シンナミルブロミド (3-ブロモ-1-フェニルプロペン) 1.0 g (5.5 mmol) とフッ化カリウム 1.4 g (23 mmol) のアセトニトリル 32 mL 溶液に、0℃でチオホスゲン 0.51 mL (6.6 mmol) を加えた。反応混合物を 0℃で 2 時間攪拌した後、室温にて 17 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することで褐色液体の 1-フェニル-3-(トリフルオロメチルチオ)プロペン 1.2 g を得た (収率 100%)。結果を表 5 にまとめた。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.72 (d, 2H), 6.19-6.26 (m, 1H), 6.60 (d, 1H), 7.25-7.39 (m, 5H)

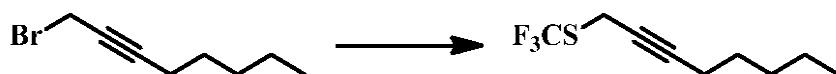
50

【0150】

(参考例2)

1-(トリフルオロメチルチオ)-2-オクチンの製造

【化22】



【0151】

1-ブロモ-2-オクチン1.1g(5.5mmol)とフッ化カリウム1.4g(23mmol)のアセトニトリル32mL溶液に、0℃でチオホスゲン0.51mL(6.6mmol)を加えた。反応混合物を0℃で2時間攪拌した後、室温にて17時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することにより褐色液体の1-(トリフルオロメチルチオ)-2-オクチン1.2gを得た(収率100%)。結果を表5にまとめた。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.90 (t, 3H), 1.26-1.39 (m, 4H), 1.46-1.54 (m, 2H), 2.16-2.21 (m, 2H), 3.65 (t, 2H)

【0152】

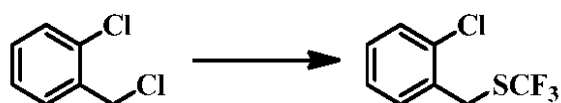
アリル位、プロパルギル位に脱離基を有しているアルキル化合物について、特許文献2の反応条件を適用したところ、室温にて速やかに反応が進行し、高収率で目的化合物が得られた(参考例1, 2)。したがって、本明細書中においては、アリル位、プロパルギル位に脱離基を有しているアルキル化合物も反応性の高いアルキル化合物群に含まれる。

【0153】

(参考例3)

2-クロロベンジル=トリフルオロメチル=チオエーテルの製造(反応性が高いアルキル化合物を原料として用いる製造方法)

【化23】



【0154】

1-クロロ-2-(クロロメチル)ベンゼン0.9g(5.5mmol)とフッ化カリウム1.9g(33mmol)のアセトニトリル32mL溶液に、0℃でチオホスゲン0.60mL(7.7mmol)を加えた。反応混合物を0℃で2時間攪拌した後、加熱還流下1時間攪拌した(この時の反応系内の温度は80℃であった)。反応混合物に水を加え、ヘキサンにて抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。分液した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾別し、減圧下溶媒を留去することで褐色液体の2-クロロベンジル=トリフルオロメチル=チオエーテル1.2gを得た(収率98%)。なお $^1\text{H-NMR}$ より、得られた生成物には原料である1-クロロ-2-(クロロメチル)ベンゼンが13%含まれていたため、純度より算出した収率を85%として表5にまとめた。

【0155】

【表 5】

	原料 (mmol)	チオホス ゲン(mmol)	添加 時間(h)	添加 温度(℃)	反応 時間(h)	モル添加 速度(mol/h)	T*(C-45) (h・℃)	V*(C-45) (mol・℃/h)	収率 (%)
比較例13	5.5	6.6	0	0	2	∞	0	∞	9
参考例1	5.5	6.6	0	0	2	∞	0	∞	100
参考例2	5.5	6.6	0	0	2	∞	0	∞	100
参考例3	5.5	7.7	0	0	2	∞	0	∞	85

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明によれば、反応性の低いアルキル化合物を原料として用いるトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法が提供される。

10

本発明によれば、多くの工程を必要とせず、安価に入手可能な原料を用い、特殊な反応装置を用いずに、工業的に好ましいトリフルオロメチルチオアルキル化合物の製造方法が提供される。

更に本発明によれば、医農薬及びその中間体として有用なトリフルオロメチルチオアルキル化合物を工業的規模で製造できる。

例えば、実施例6、7及び28で製造した化合物群は、国際公開第2013/157229号公報に開示されているように優れた有害生物防除活性を有し、産業上有用である。

例えば、実施例1～4で製造した酢酸6-(トリフルオロメチルチオ)ヘキシルは、脱アセチル化を行いアルコール化合物とした後、国際公開第2013/157229号公報に開示されている製造方法7に従って優れた有害生物防除活性を有する化合物へと誘導できる。

20

したがって、本発明は、高い工業的利用価値を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 7 C 323/52 (2006.01) C O 7 C 323/52

(56)参考文献 国際公開第2013/157229 (WO, A1)
特開2000-53638 (JP, A)
国際公開第2011/080752 (WO, A1)
ZHONG, W. and LIU, X., Copper-catalyzed synthesis of aryl and alkyl trifluoromethyl sulfides using CF₃SiMe₃ and Na₂S₂O₃ as, Tetrahedron Letters, 2014年 7月15日, Vol. 55, No.35, p.4909-4911
CLARK, J. H. and TAVENER, S. J., The preparation of trifluoromethyl aryl sulfides using KF and thiophosgene, Journal of Fluorine Chemistry, 1997年, Vol.85, No.2, p.169-172

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C O 7 C
CAplus/REGISTRY (STN)