含フッ素イソフタル酸およびテレフタル酸類の合成^{*1,2}

(昭和 44 年 11 月 7 日 受理)

菅原 駿 吾・石川 延 男^{*3}

熱的に安定なポリアミドあるいはポリエステル用のモノマーを見いだす目的で、いくつかの多フッ素化イソフタル酸あるいはテレフタル酸を合成した。すなわちジフルオール、トリフルオール、クロルポリフルオールあるいはブロムポリフルオール-安息香酸類を約 2 当量の *n*-ブチルリチウムを用いてリチウム化し、えられたフルオールリチオ安息香酸リチウムをカルボキシル化してつぎの化合物をえた。

2,4-ジフルオールイソフタル酸 (2,4-ジフルオールまたは 3-ブロム-2,6-ジフルオール安息香酸より), 4,6-ジフルオールイソフタル酸 (5-ブロム-2,4-ジフルオール安息香酸より), 5-クロル-2,4,6-トリフルオールイソフタル酸 (3,5-ジクロル-2,4,6-トリフルオール安息香酸より), 2,4,6-トリフルオールイソフタル酸 (2,4,6-トリフルオール安息香酸より), 2,6-ジフルオールテレフタル酸 (3,5-ジフルオール安息香酸より), 2,5-ジフルオールテレフタル酸 (4-ブロム-2,5-ジフルオール安息香酸より)。

これらポリフルオールベンゼンジカルボン酸類のジアミド類あるいはジメチルエステル類も合成した。

1 緒 言

含フッ素ベンゼンジカルボン酸類の合成について最近いくつかの報告があるが、それらの合成法を大別すれば次のようになる。

1) 対応する含フッ素キシレン誘導体の酸化, あるいは加水分解: 3^{1,2)}- および 4-フルオール¹⁾-, 3,6-ジフルオール¹⁾-, 3,4,6-トリフルオール³⁾-ならびにテトラフルオール-フタル酸⁴⁾; 2-, 4- および 5-フルオール¹⁾-, 2,5-ジフルオール¹⁾-, 2,4,5-トリフルオール⁵⁾- ならびにテトラフルオール-イソフタル酸⁶⁾; モノフルオール¹⁾-, 2,5-ジフルオール^{1,3)}- ならびにテトラフルオール-テレフタル酸⁴⁾。

2) アミノベンゼンジカルボン酸エステルから Schiemann 反応によりフッ素を 1 個または 2 個導入するもの: 5-フルオールイソフタル酸⁷⁾ ならびに 2,5-ジフルオールテレフタル酸⁸⁾。

3) ジカルボン酸またはその誘導体の塩素をハロゲン交換によりフッ素に変えるもの: 3-フルオール⁹⁾-, 3,6-ジフルオール¹⁰⁾- ならびに, テトラフルオール-フタル酸¹¹⁾; テトラフルオールテレフタル酸¹²⁾。

4) ポリフルオールベンゼンを金属化, ついでカルボキシル化し

てジカルボン酸とするもの: テトラフルオールフタル酸^{13,14)}, テトラフルオールテレフタル酸¹⁴⁾。

著者らは熱的に安定な芳香族ポリアミドまたはポリエステルのモノマーとして, さらにいくつかの新しいポリフルオールイソフタル酸およびテレフタル酸類の合成を目的とし, 2 個以上のフッ素あるいはフッ素と他のハロゲンとを含む安息香酸を原料とし, これに 2 倍モルの *n*-ブチルリチウムを作用させ, 水素-リチウムあるいはハロゲン-リチウム交換反応により芳香核をリチウム化し, ついでカルボキシル化して第二のカルボキシル基を導入する方法を試みた。この方法により, フッ素 2 原子以上を含むいくつかの新しいイソフタル酸およびテレフタル酸類を合成することができた。さらにこれらジカルボン酸のジアミドおよびジメチルエステル類を合成し, その性質を検討した。

2 結果と考察

2.1 2,4-ジフルオールイソフタル酸 [1] およびその関連化合物の合成

2,4-ジフルオールイソフタル酸 [1] は 2,4-ジフルオール安息香酸をテトラヒドロフラン (以下 THF と略す) 中, あるいは 3-ブロム-2,6-ジフルオール安息香酸 [2] をエーテル中, 低温で 2 倍モルの *n*-ブチルリチウムと反応させ, これらカルボン酸リチウム塩の 3-位の水素あるいは臭素をリチウム化し, このリチウム化合物をカルボキシル化して合成することができた。これら 2 つの異なる含フッ素安息香酸から同一生成物が得られることから, [1] の構造は明らかであり, ¹⁹FNMR スペクトルも予想されるように 2 種類のシグナルを示した。

2,4-ジフルオール安息香酸は 2,4-ジフルオールトルエンの酸化により合成された例が報告されているが¹⁵⁾, 著者らは 2,4-ジフルオールアニリン¹⁶⁾ を Sandmeyer 反応により 2,4-ジフルオールベン

*1 この報文を「フッ素化芳香族モノマーの合成 (第 5 報)」とする。

*2 第 4 報, 石川延男, 田辺敏夫, 工化, 73, 447 (1970)。

*3 Shungo SUGAWARA, Nobuo ISHIKAWA 東京工業大学工学部合成化学科: 東京都目黒区大岡山。

1) G. Valkanas, H. Hopff, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3475.

2) M. S. Newman, E. H. Wiseman, *J. Org. Chem.*, 26, 3208 (1961).

3) E. V. Aroskar, M. T. Chaudhry, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2975.

4) B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1574.

5) E. V. Aroskar, J. Burdon, J. G. Campbell, R. Stephens, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2658.

6) P. Robson, J. Roylance, R. Stephens, J. C. Tatlow, R. E. Worthington, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5748.

7) 石川延男, 菅原駿吾, 渡辺孝郎, 工化, 71, 519 (1968)。

8) V. M. Ivanova, Z. N. Seina, S. A. Nemleva, S. S. Gitis, *Zh. Obshch. Khim.*, 36, 127 (1966)。

9) A. Heller, *J. Org. Chem.*, 25, 834 (1960)。

10) E. D. Bergmann, M. Bentov, A. Levy, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1194.

11) G. G. Yakobson, V. N. Odinkov, N. N. Vorozhtsov, Jr., *Zh. Obshch. Khim.*, 36, 139 (1966)。

12) G. G. Yakobson, V. N. Odinkov, T. D. Petrova, N. N. Vorozhtsov, Jr., *Zh. Obshch. Khim.*, 34, 2953 (1964)。

13) C. Tamborski, E. J. Soloski, *J. Organometal. Chem.*, 10, 385 (1967)。

14) R. J. Harper, Jr., E. J. Soloski, C. Tamborski, *J. Org. Chem.*, 29, 2385 (1964)。

15) G. Lock, *Monat. Chem.*, 90, 680 (1959)。

16) G. C. Finger, R. E. Oesterling, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2593 (1956)。

らにカルボキシル化して 5-クロル-2,4,6-トリフルオリソフタル酸 [7] が得られた。[7] はさらに、テトラクロリスフタロニトリルの部分フッ素化で得られる 5-クロル-2,4,6-トリフルオリソフタロニトリルを加水分解して得られた試料²⁰⁾と同定した。

一方、1,3,5-トリフルオルベンゼン²¹⁾をエーテルまたは THF 中で低温で *n*-ブチルリチウムを用いてリチウム化し、ついでカルボキシル化すると 2,4,6-トリフルオル安息香酸 [8] が得られたが、エーテル中では THF 中と比較して収率が低く、また THF 中で 2 倍モルの *n*-ブチルリチウムを用いても一段階ではジカルボン酸は得られず、[8] が得られるのみであった。しかし、[8] は THF 中で 2 倍モルの *n*-ブチルリチウムにより 3-位の水素がリチウム化され、これを、カルボキシル化して 2,4,6-トリフルオリソフタル酸 [9] が得られた。

また [9] は 5-クロル-2,4,6-トリフルオリソフタル酸 [7] をカセイカリの共存下にパラジウム触媒を用いて水素で接触脱塩素することによっても合成することができた。

さらに [7] を 3 倍モルの *n*-ブチルリチウムで 5-位の塩素をリチウム化し、加水分解して [9] を得ようと試みたが不成功で、少量の原料を回収したほかはタール状物質を得たのみであった。これは 2 つのカルボキシレートアニオンのためにベンゼン核の電子密度が高まり、リチウム-塩素交換反応が起こりにくくなるためと考えられる。

2.4 2,6-ジフルオルテレフタル酸 [10] の合成

1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼン²²⁾のリチウム化、ついで、カルボキシル化によって得られる 3,5-ジフルオル安息香酸を、THF 中、2 倍モルの *n*-ブチルリチウムにより 4-位の水素をリチウム化し、カルボキシル化することにより 2,6-ジフルオルテレフタル酸 [10] が得られた。この構造は ¹⁹FNMR スペクトルがただ一つのシグナルを示すことから明らかであった(3・14)。なおエーテル中では原料を回収したにとどまり、リチウム-水素交換反応が起こらないことがわかった。

また 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼンに 2 倍モルの *n*-ブチルリチウムを反応させ、ついでカルボキシル化することを試みたが、エーテル中では 3,5-ジフルオル安息香酸のみが得られ、リチウム-水素交換反応は進行しなかった。THF 中では 2・1 と同様に低収率で 2,6-ジフルオル安息香酸が生成するのが認められた。

1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼンは 2,4-ジフルオルアニリン

の臭素化、ついで、脱アミノ化により合成されているが²²⁾、著者らは sym-トリクロルトリフルオルベンゼンから容易に得られる 3,5-ジフルオルアニリン²³⁾から Sandmeyer 反応により合成した。また 3,5-ジフルオル安息香酸は従来報告されている Grignard 反応²²⁾によるよりも、低温で *n*-ブチルリチウムによりリチウム化し、ついでカルボキシル化して合成したほうが反応がすみやかでかつカルボン酸の収率もよいことを認めた。

2.5 2,5-ジフルオルテレフタル酸 [12] の合成

2,5-ジフルオルテレフタル酸は 2,5-ジフルオル-*o*-キシレンの酸化¹⁾、2,5-ジフルオル-1,4-ビストリフルオルメチルベンゼンの加水分解⁹⁾、あるいはテレフタル酸ジメチルから Schiemann 反応により合成された例が報告されている⁸⁾が、著者らはこれとは別に、1,4-ジフルオルベンゼンの臭素化で得られる 1,4-ジブロム-2,5-ジフルオルベンゼン²⁴⁾を用い、そのリチウム化、カルボキシル化をくりかえして [12] を得ることができた。

なお 2,5-ジフルオルテレフタル酸を 1,4-ジフルオルベンゼンからリチウム-水素交換反応をくりかえして合成することを試みたが、3,6-ジフルオルフタル酸 [14] が得られることがわかった。すなわち、1,4-ジフルオルベンゼンを THF 中でリチウム化し、ついで、カルボキシル化して収率よく 2,5-ジフルオル安息香酸 [13] を得ることができた。[13] は 2,5-ジフルオルトルエンの硝酸酸化で得られることが特許に記されているが²⁵⁾、詳細は不明であり、収率もよくない。[13] を THF 中でさらにリチウム化を試みたところ、カルボキシル基のとなりの水素がリチウム化されてカルボキシル化により 3,6-ジフルオルフタル酸 [14] が生成した。すなわちカルボキシル基とフッ素にはさまれた水素の酸性が強く、優先的にリチウム交換反応をうけることがわかった。

23) 石川延男, 日化, 86, 1202 (1965).

24) G. C. Finger, F. H. Reed, D. M. Burness, D. M. Fort, R. R. Blough, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 145 (1951).

25) Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roesler, *Ger.* 1,080,999 (1960).

20) 石川延男, 田辺敏夫, 工化, 73, 447 (1970).

21) G. C. Finger, F. H. Reed, J. L. Finnerty, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 153 (1951).

22) A. Roe, W. F. Little, *J. Org. Chem.*, 20, 1577 (1955).

表 1 フルオールベンゼンカルボン酸類のアミドおよびメチルエステル

カ ベ ル ゼ ン 酸	置換基位置	化 合 物 No.	メ チ ル エ ス テ ル													
			ア		ミ			ド			融点℃ ^{b)}					
			融点	再結晶	元素分析値		％(計算値)	IRスペクトル			元素分析値			IRスペクトル		
			℃	溶媒	F	N	Br(Cl)	νCONH ₂	νC-F	沸点 (℃/mmHg)	F	Br(Cl)	νCOOCH ₃	νC-F		
安息香酸	2,5-F ₂	[13]	112.5 ~113	水	24.1 (24.2)	8.70 (8.91)	—	3391, 3160, 1641, 1603	1178, 1123	(102/28~29)	22.4 (22.1)	—	1704, 1287, 1250	1100, 1050		
	2,4,6-F ₂	[8]	149.5 ~150.5	〃	32.3 (32.6)	8.37 (8.00)	—	3340, 3170, 1652, 1610	1102	(93/29~30)	30.0 (30.0)	—	1735, 1705, 1277, 1260	1150, 1108		
	3-Br- 2,6-F ₂	[2]	139 ~140.5	〃	15.9 (16.1)	5.74 (5.93)	33.7 (33.8)	3441, 3155, 1636, 1606	1106	44~46 (135.5/ 27~28)	15.4 (15.1)	31.8 (31.8)	1735, 1707, 1270, 1230	1108		
	4-Br- 2,5-F ₂	[11]	137.5 ~138	〃	16.0 (16.1)	6.01 (5.93)	34.4 (33.8)	3363, 3173, 1653, 1600	1166	(134~135) /27~28)	14.8 (15.1)	32.3 (31.8)	1705, 1280, 1230	1157, 1066		
	5-Br- 2,4-F ₂	[5]	107~108	〃	15.8 (16.1)	5.96 (5.93)	33.9 (33.8)	3390, 3190, 1640, 1594	1132, 1110	(131~134) /25)	15.0 (15.1)	32.1 (31.8)	1707, 1696, 1266, 1234	1133, 1094		
イソフタル酸	3,5-Br ₂ - 2,6-F ₂	[3]	236~237	希エタノール	12.0 (12.1)	4.24 (4.45)	50.5 (50.7)	3340, 3140, 1638, 1601	1106	68~69	11.5 (11.5)	48.5 (48.4)	1727, 1714, 1280, 1230	1118		
	2,4-F ₂	[1]	233~234	水	19.1 (19.0)	14.0 (14.0)	—	3380, 3150, 1641, 1604	1086	63~64	16.5 (16.5)	—	1716, 1690, 1305, 1267	1102		
	4,6-F ₂	[6]	290~292	希DMF	19.2 (19.0)	14.3 (14.0)	—	3400, 3138, 1638, 1584	1104, 1024	102.5~103	16.3 (16.5)	—	1718, 1693, 1288, 1239	1139, 1107		
	5-Cl- 2,4,6-F ₃	[7]	286~288	〃	22.6 (22.6)	11.2 (11.1)	Cl 14.5 (14.0)	3344, 3170, 1662, 1605	1120, 1075	60~61	19.8 (20.2)	Cl 12.4 (12.5)	1728, 1306, 1240	1140		
	2,4,6-F ₃	[9]	276~278	〃	25.7 (26.1)	12.9 (12.8)	—	3371, 3220, 1681, 1602	1145, 1050	70~71	22.7 (23.0)	—	1720, 1291, 1225	1136		
テレフタル酸	2,6-F ₂	[10]	300~301	希エタノール	18.8 (19.0)	13.8 (14.0)	—	3355, 3155, 1646, 1608	1113	68~69	16.4 (16.5)	—	1710, 1334, 1259, 1224	1102		
	2,5-F ₂	[12]	309~311	希DMF 希エタノール	18.8 (19.0)	13.7 (14.0)	—	3370, 3130, 1640, 1603	1157	118~119	16.3 (16.5)	—	1705, 1233	1159, 1100		

a) 固体は KBr 錠剤, 液体は液膜で測定. b) n-ヘキサンから再結晶.

2.6 ポリフルオリソフタル酸およびテレフタル酸類のジ
アミドならびにジメチルエステル

以上得られた含フッ素イソフタル酸あるいはテレフタル酸を原料とするポリアミド, あるいはポリエステル類の熱的性質を推測する一つの方法として, これらジカルボン酸類のジアミドおよびジメチルエステルを合成した。いずれもジカルボン酸類を塩化チオニルで酸クロリドとし, アンモニア水あるいはメタノールと反応させて得られた。これらの誘導体の性質を表 1 に示した。

これをみると, イソフタル酸では 4,6-ジフルオリソフタル酸がジアミド, ジエステルともに最も融点が高く, 対称性の悪い 2,4-ジフルオリソフタル酸ジアミドは最も低い。

ジフルオリテレフタル酸ジアミドはいずれもフルオリソフタル酸ジアミドに比べて高い融点を示し, 特に 2,5-ジフルオリテレフタル酸ジアミドおよびジエステルはジカルボン酸中で最高の融点を示し, 対称性が最もよいことと一致する。

3 実 験

下記の実験中リチウム化反応は乾燥精製の窒素気流で行ない, 溶媒の THF およびエーテルは水素化ナトリウムで脱水し, さらに蒸留したものを使用した。n-ブチルリチウムは市販の 10% 前後のヘキサン溶液を使用前に濃度を滴定してから用いた。融点はヤマト科学器械製 MP-1 型融点測定装置で毛管法により

測定した。IR スペクトルは試料が結晶の場合は KBr 錠剤法により, 液体の場合は液膜で測定した。¹⁹FNMR スペクトルは日本電子製 C-60 型装置を用いて 56.45 Mc で測定し, 溶媒はジカルボン酸の場合は THF, その他の場合は特に記さない限りアセトンを使用し, 外部標準物質としてトリフルオル酢酸を用い, それからの化学シフトを δ ppm 値で示した。また, フルオリベンゼン誘導体における ¹⁹F の化学シフトの計算値は Gutowsky らの表²⁶⁾における置換基定数から計算したものである。

3.1 2,4-ジフルオリベンゾニトリル

2,4-ジフルオリアニリン 54 g (0.426 mol) を水 500 ml に分散させ, かきまぜながら濃硫酸 72 ml を加えてアミン硫酸塩を析出させた。氷冷して 8°C 以下で亜硝酸ナトリウム 33.8 g (0.49 mol) を水 70 ml に溶かした溶液を 45 分間を要して加えた。得られたオレンジ色のジアゾ液をさらに 30 分間, 0°C でかきまぜ, この溶液を硫酸銅 116 g/水 350 ml およびシアン化カリウム 125 g/水 200 ml から作った 65~75°C のシアン化銅 (I) 溶液中に滴下し分解させた。同温度でさらに 1 時間かきまぜ, 水蒸気蒸留すると黄色の粗生成物が留出し, これをエーテル抽出して希硫酸化ナトリウム水溶液で洗い, 水洗して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留去して残留物を減圧蒸留し, bp 80~83°C/

26) H. S. Gutowsky, D. M. McCall, B. R. McGarvey, L. H. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 74, 4809 (1952).

22~23 mmHg, mp 46.5~47.5°C の 2,4-ジフルオルベンゾニトリル 33.2 g (収率 57%) を得た。この化合物は 2,4-ジクロルベンゾニトリルのフッ素化により合成され, mp 46~47°C が報告されている²⁷⁾。

3・2 2,4-ジフルオル安息香酸

a) 2,4-ジフルオルベンゾニトリルより 2,4-ジフルオルベンゾニトリル 16.1 g (0.116 mol) および 70% 硫酸 70 ml を 1 時間 (175~180°C) 煮沸還流させた。煮沸後まもなくカルボン酸のこまかい結晶が一部器壁に昇華するのが認められた。放冷後氷に注ぎ、一夜冷却して放置し、結晶をこしわけて冷水で洗い, mp 180~183°C の 2,4-ジフルオル安息香酸 15.2 g (収率 83%) を得た。希酢酸から再結晶して mp 185~185.5°C (文献値¹⁵⁾: mp 185°C)。

b) 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼンより 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼン¹⁶⁾ 17.3 g (0.09 mol) を乾燥エーテル 100 ml に溶かし, -70~-72°C で濃度 9.6% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 65 ml (0.097 mol) を 1 時間を要して滴下し, さらに -70°C で 1.5 時間かきまぜた。反応液をドライアイス-エーテル混合物に注いで, カルボキシル化した。約 1 時間後に希塩酸で酸性とし, エーテル抽出して水洗し, エーテルを蒸発させ, mp 184.5~185.5°C の 2,4-ジフルオル安息香酸 12.9 g (収率 91%) が得られた。

3・3 3-ブロム-2,6-ジフルオル安息香酸 [2] および 3,5-ジブロム-2,6-ジフルオル安息香酸 [3]

a) 2,6-ジフルオル安息香酸 9.02 g (0.0571 mol), 鉄粉 2.1 g および 20% 発煙硫酸 30 ml の混合物にかきまぜながら臭素 10.9 g (0.068 mol) を 60~70°C, 10 分間で滴下した。この間ゆるやかに臭化水素ガスが発生した。63~64°C で 3.5 時間加熱し, 放冷後氷にかけ, 過剰の臭素を追いだして生成物をエーテル抽出した。抽出液を水, 希亜硫酸ナトリウム水溶液, 水の順で洗い, エーテルを蒸発させて mp 129~145°C, 淡褐色の粗製品 9.34 g を得た (この一部を塩化チオニルで酸塩化物とし, メタノールと煮沸してメチルエステルにしてガスクロマトグラフで調べると, モノブロム体およびジブロム体と推定される生成物が, それぞれ 88% および 12% の割合であり, 原料カルボン酸のエステルはコン跡程度しか認められなかった)。この粗製品を減圧下にゆっくりと昇華させ, mp 131~138°C の最初に昇華してくる結晶 (第一次結晶) 8.04 g (純度はメチルエステルのガスクロマトグラフより 90%, モノブロム体として収率 53%) を得た。これを水から再結晶をくりかえして mp 140~141°C の 3-ブロム-2,6-ジフルオル安息香酸 [2] を得た。

分析値 F=16.3%, Br=33.7%

$C_7H_3BrF_2O_2$ としての計算値 F=16.0%, Br=33.7%

¹⁹FNMR スペクトル: $\delta_{2-F}+26.6(t^{*4})$; $\delta_{6-F}+34.6(t)$ (計算値: $\delta_{2-F}+23.5$, $\delta_{6-F}+34.6$)。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3397, 2985, 2612, 1686, 1444, 1278; ν_{C-F} 1204, 1104 cm^{-1} 。

上記第一次結晶以外に, さらに昇華を続けることにより mp

132~165°C の第二次結晶 0.62 g および mp 189~194°C の第三次結晶 0.45 g を得た。第二次結晶を希酢酸から再結晶して mp 187~195°C の結晶 0.47 g を得, 第三次結晶と併せて 0.92 g の 3,5-ジブロム-2,6-ジフルオル安息香酸 [3] (収率 5.1%) を得た。希酢酸から再結晶して mp 200~201°C。

分析値 F=11.8%, Br=50.7%

$C_7H_2F_2Br_2O_2$ としての計算値 F=12.0%, Br=50.6%

¹⁹FNMR スペクトル (溶媒 THF): $\delta_{2-F,6-F}+26.2(d)$ (計算値: +25.8)。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3450, 2895, 2630, 1703, 1443, 1247; ν_{C-F} 1137 cm^{-1} 。

b) 2,6-ジフルオル安息香酸 7.43 g (0.047 mol), すりつぶした無水臭化アルミニウム 1.5 g および 20% 発煙硫酸 35 ml の混合物に, かきまぜながら臭素 16 g (0.10 mol) を 60~80°C, 45 分間で滴下した。さらに 70~80°C で 8 時間かきまぜ, a) と同様に処理し, エーテル抽出液から mp 135~164°C の粗製品 6.36 g を得た。これを減圧下にゆっくり昇華させて mp 127~143°C の第一次結晶 1.1 g, mp 145~163°C の第二次結晶 3.25 g および mp 192~196°C の第三次結晶 1.64 g を得た。第一次結晶からは水で再結晶をくりかえしても純品は得られなかったが第二次結晶を水で再結晶して mp 190~197°C の結晶 1.68 g を得, 第三次結晶と併せ 3.32 g (収率 24%) の 3,5-ジブロム-2,6-ジフルオル安息香酸を得た。さらに希酢酸から再結晶して mp 200~201°C。a) で合成したジブロム体と混融試験により同一物であることを確認した。

3・4 2,4-ジフルオルイソフタル酸 [1]

a) 2,4-ジフルオル安息香酸より 2,4-ジフルオル安息香酸 5.12 g (0.0324 mol) を乾燥 THF 120 ml に溶かし, ドライアイス-メタノール浴で -70°C 以下に冷却し, 濃度 10.9% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 40 ml (0.068 mol) を -60~-70°C で 1 時間を要して滴下した。はじめ溶液は白濁し, オレンジ色を経て滴下終了時には黄色透明になった。1.5 時間 -70°C でかきまぜた後, 反応液をドライアイス-エーテル混合物に注いでカルボキシル化した。約 1 時間後に希塩酸を加えて酸性とし, エーテル抽出して水洗し, エーテルおよび THF を蒸発させて mp 182~215°C の粗製品 6.17 g を得た。希塩酸から再結晶して mp 245~248°C の 2,4-ジフルオルイソフタル酸 5.0 g (収率 77%) が得られた。さらに水から再結晶して mp 250~251°C。

分析値 F=18.5%

$C_8H_4F_2O_4$ としての計算値 F=18.8%

¹⁹FNMR スペクトル: $\delta_{2-F}+28.8(t)$, $\delta_{4-F}+27.0(t)$ (計算値: $\delta_{2-F}+25.5$, $\delta_{4-F}+27.0$)。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3390, 2980, 2630, 1690, 1670, 1260; ν_{C-F} 1020 cm^{-1} 。

b) 3-ブロム-2,6-ジフルオル安息香酸より 3-ブロム-2,6-ジフルオル安息香酸 1.11 g (0.00469 mol) を乾燥エーテル 40 ml に溶かし, -65~-70°C で濃度 9.85% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 7 ml (0.0108 mol) を 15 分間で滴下し, さらに -70°C で 3 時間かきまぜた。カルボキシル化して a) と同様に処理し, 粗製品 0.84 g を得た。希塩酸から再結晶して mp 242~245°C の 2,4-ジフルオルイソフタル酸 0.50 g (収率 53%) を得た。さらに希塩酸から再結晶して mp 249.5~251°C。これは

27) G. C. Finger, D. R. Dickerson, T. Adl, T. Hodgins, *Chem. Commun.*, 1965, 430.

*4 d, t, m はそれぞれ二重線, 三重線, 多重線を示す。以下同じ。

a) で得た試料と混融試験ならびに IR スペクトルから同一物質であることを確認した。

3.5 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼンのリチウム化

a) 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼン¹⁶⁾ 7.3 g (0.0378 mol) を乾燥 THF 85 ml に溶かし、濃度 12.6% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 42 ml (0.083 mol) を $-65\sim-70^{\circ}\text{C}$ で滴下してリチウム化し、 -70°C で3時間かきまぜ、ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化した。3・4 と同様に処理して褐色の粗製品 8 g を得た。減圧下に昇華させて mp $147\sim152^{\circ}\text{C}$ の 2,6-ジフルオル安息香酸の白色結晶 2.95 g (収率 33.1%) を得、さらに水から再結晶すると mp $159\sim160^{\circ}\text{C}$ となり、別に合成した試料¹⁷⁾との混融試験ならびに IR スペクトルから同定した。

b) 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼン¹⁶⁾ 6.45 g (0.0334 mol) を乾燥エーテル 70 ml に溶かし、濃度 10.3% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 42 ml (0.0679 mol) を用いて a) と同様にしてリチウム化し、カルボキシル化した。3・4 と同様に処理して、mp $165\sim175^{\circ}\text{C}$ の粗製品 5.1 g が得られ、さらに昇華精製して mp $178\sim182^{\circ}\text{C}$ の 2,4-ジフルオル安息香酸 3.23 g (収率 61%) を得た。水から再結晶して mp $184\sim185^{\circ}\text{C}$ 。これは 3・2 で得られた試料との混融試験ならびに IR スペクトルにより同定した。

3.6 1,3-ジブロム-4,6-ジフルオルベンゼン [4]

a) 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼンより 1-ブロム-2,4-ジフルオルベンゼン¹⁶⁾ 29 g (0.150 mol) および鉄粉 2.0 g を約 120°C に加熱し、臭素 36 g (0.23 mol) を 30 分間で徐々に滴下した。この間臭化水素ガスがさかんに発生した。時々ふりまぜて滴下後 50 分間 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ に保って反応を完結させ、放冷後エーテル抽出し、水、亜硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗い、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留去して残留物を減圧蒸留し、bp $100\sim102^{\circ}\text{C}/26\text{ mmHg}$ の 1,3-ジブロム-4,6-ジフルオルベンゼン [4] 40 g (収率 97%) が得られた。

分析値 F=13.8%, Br=58.9%

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ としての計算値 F=14.0%, Br=58.4%

この化合物の構造は次のようにその ^{19}F NMR スペクトルがただ 1 本のシグナルを示すことから明らかであった。

^{19}F NMR スペクトル: $\delta_{4-\text{F},6-\text{F}}+26.5(\text{t})$ (計算値: $+29.3$)。

IR スペクトル: $\nu_{\text{C-F}} 1122$; $\nu_{\text{C-Br}} 554\text{ cm}^{-1}$ 。

b) 1,3-ジフルオルベンゼンより 1,3-ジフルオルベンゼン 12 g (0.105 mol) および鉄粉 1.6 g の混合物に室温で臭素 42 g (0.263 mol) を 30 分間で滴下すると、盛んに臭化水素ガスを発生し、約 55°C まで発熱するのが認められた。滴下後 5 分で反応液中にガスクロマトグラフによりジブロム体のピークを認め、その他の生成物はコン跡程度であった。15 分間 $100\sim120^{\circ}\text{C}$ に加熱して反応を完結させ、放冷後 a) と同様に処理し、減圧蒸留して bp $85\sim87^{\circ}\text{C}/14\sim15\text{ mmHg}$ の 1,3-ジブロム-4,6-ジフルオルベンゼン 22 g (収率 76%) が得られた。a) で得られた生成物と IR スペクトルから同一物であることを確認した。

3.7 5-ブロム-2,4-ジフルオル安息香酸 [5]

a) 1,3-ジブロム-4,6-ジフルオルベンゼンより 1,3-ジブロム-4,6-ジフルオルベンゼン 30.5 g (0.112 mol) を乾燥エーテル 200 ml に溶かし、 -68°C で濃度 12.4% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 61 ml (0.119 mol) を 1 時間を要して滴下し、さらに -70°C で 1 時間かきまぜた。反応液をドライアイス-エー

テル混合物中に注いでカルボキシル化し、3・4 と同様に処理して mp $130\sim138^{\circ}\text{C}$ の粗製品 26 g を得た。これを減圧下に昇華精製して mp $144\sim147^{\circ}\text{C}$ の 5-ブロム-2,4-ジフルオル安息香酸の白色結晶 23 g (収率 86%) が得られた。希酢酸および水から再結晶して mp $148\sim149^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 F=15.8%, Br=33.8%

$\text{C}_7\text{H}_3\text{BrF}_2\text{O}_2$ としての計算値 F=16.0%, Br=33.7%

^{19}F NMR スペクトル: $\delta_{2-\text{F}}+27.6(\text{m})$; $\delta_{4-\text{F}}+19.3(\text{m})$ (計算値: $\delta_{2-\text{F}}+31.3$, $\delta_{4-\text{F}}+20.1$)。

IR スペクトル: $\nu_{\text{COOH}} 3420, 2950, 2620, 1690, 1383, 1245$; $\nu_{\text{C-F}} 1135\text{ cm}^{-1}$ 。

b) 2,4-ジフルオル安息香酸より 2,4-ジフルオル安息香酸 2.3 g (0.0145 mol), 鉄粉 0.8 g, 臭素 8 g (0.05 mol) および 20% 発煙硫酸 16 ml の混合物を 6 時間 $64\sim72^{\circ}\text{C}$ でかきまぜた。この間ゆっくりと臭化水素ガスが発生した。放冷後 3・3 と同様に処理して mp $138\sim141^{\circ}\text{C}$ の粗製品 2.68 g を得た。減圧下に昇華精製して mp $140\sim143^{\circ}\text{C}$ の 5-ブロム-2,4-ジフルオル安息香酸 2.57 g (収率 74.5%) を得た。希酢酸から再結晶して、mp $146\sim148.5^{\circ}\text{C}$ 。a) で合成した試料との混融試験および IR スペクトルから同一物であることを確認した。

3.8 4,6-ジフルオルイソフタル酸 [6]

5-ブロム-2,4-ジフルオル安息香酸 6.86 g (0.029 mol) を乾燥エーテル 140 ml に溶かし、 -68°C で濃度 12.4% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 34 ml (0.066 mol) を 30 分間を要して滴下し、 -70°C で 3 時間かきまぜ、ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化した。3・4 と同様に処理して得た mp $200\sim230^{\circ}\text{C}$ の粗製品 5.90 g を水から再結晶して mp $255\sim260^{\circ}\text{C}$ の 4,6-ジフルオルイソフタル酸 4.7 g (収率 81%) が得られた。さらに水から再結晶して mp $285\sim286^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 F=18.5%

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_4$ としての計算値 F=18.8%

^{19}F NMR スペクトル: $\delta_{4-\text{F},6-\text{F}}+22.1(\text{t})$ (計算値: $\delta_{4-\text{F},6-\text{F}}+20.1$)。

IR スペクトル: $\nu_{\text{COOH}} 3070\sim2830, 2618, 1694, 1390, 1240$; $\nu_{\text{C-F}} 1131\text{ cm}^{-1}$ 。

3.9 5-クロル-2,4,6-トリフルオルイソフタル酸 [7]

3,5-ジクロル-2,4,6-トリフルオル安息香酸¹⁸⁾ 3.00 g (0.0123 mol) を乾燥エーテル 60 ml に溶かし、濃度 13.6% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 18 ml (0.0382 mol) を $-65\sim-70^{\circ}\text{C}$ で 20 分間を要して滴下し、さらに -70°C で 5.5 時間かきまぜた。ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し、3・4 と同様に処理して油状物を含む粗製品 4.0 g を得た。これを熱シクロヘキサンとふりまぜて油状物を除き、mp $175\sim183^{\circ}\text{C}$ の結晶 2.50 g (収率 80%) が得られた。キシレンで再結晶し、さらに減圧下に昇華精製して mp $203\sim204^{\circ}\text{C}$ の 5-クロル-2,4,6-トリフルオルイソフタル酸を得た。このものは 5-クロル-2,4,6-トリフルオルイソフタル酸ニトリルの加水分解で得られる試料²⁰⁾との混融試験および IR スペクトルから、同一物であることを確認した。

分析値 F=22.5%, Cl=14.2%

$\text{C}_8\text{H}_2\text{ClF}_5\text{O}_4$ としての計算値 F=22.4%, Cl=13.9%

^{19}F NMR スペクトル: $\delta_{2-\text{F}}+32.7(\text{t})$, $\delta_{4-\text{F},6-\text{F}}+29.4(\text{t})$ (計算

値: $\delta_{2-F} + 24.8$, $\delta_{4-F,6-F} + 21.7$). 面積比=1:2。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3390, 2980, 2630, 1704, 1690, 1389, 1242; $\nu_{\text{C-F}}$ 1161, 1076 cm^{-1} 。

3・10 2,4,6-トリフルオル安息香酸 [8]

1,3,5-トリフルオルベンゼン²¹⁾ 12.6 g (0.0955 mol) を乾燥 THF 100 ml に溶かし, $-65 \sim -70^\circ\text{C}$ で濃度 11.3% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 61 ml (0.107 mol) を 1 時間に加えた。反応液は黄色透明になり, これを 1 時間 -70°C でかきまぜた後ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し, 3・4 と同様に処理して mp 142~143.5°C の 2,4,6-トリフルオル安息香酸 15 g (収率 89%) を得た。減圧下に昇華し, さらに水から再結晶して mp 144~145°C。

分析値 F=32.3%

$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_2$ としての計算値 F=32.4%

¹⁹FNMR スペクトル: $\delta_{2-F,6-F} + 30.0(\text{m})$, $\delta_{4-F} + 26.0(\text{m})$ (計算値: $\delta_{2-F,6-F} + 25.9$, $\delta_{4-F} + 22.5$). 面積比=2:1。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3400, 2865, 2640, 1692, 1427, 1268; $\nu_{\text{C-F}}$ 1117 cm^{-1} 。

3・11 2,4,6-トリフルオルイソフタル酸 [9]

a) 2,4,6-トリフルオル安息香酸より 2,4,6-トリフルオル安息香酸 5.42 g (0.0308 mol) を, 乾燥 THF 100 ml に溶かし, $-63 \sim -67^\circ\text{C}$ で濃度 11.3% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 41 ml (0.0722 mol) を 50 分間で滴下した。滴下後赤色になった反応液を 6 時間 -70°C でかきまぜ, ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化した。3・4 と同様に処理して mp 195~220°C の粗製品 6.88 g が得られ, 希塩酸から再結晶して mp 235~238°C の 2,4,6-トリフルオルイソフタル酸 4.2 g (収率 62%) を得た。さらに水で再結晶し mp 240~241°C。

分析値 F=25.8%

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_4$ としての計算値 F=25.9%

¹⁹FNMR スペクトル: $\delta_{2-F} + 29.7(\text{t})$, $\delta_{4-F,6-F} + 26.2(\text{t})$ (計算値: $\delta_{2-F} + 22.7$, $\delta_{4-F,6-F} + 19.0$). 面積比=1:2。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3400, 3070, 2639, 1713, 1692, 1393, 1254; $\nu_{\text{C-F}}$ 1144 cm^{-1} 。

b) 5-クロル-2,4,6-トリフルオルイソフタル酸より 水酸化カリウム 3.12 g (純度 90% として 0.05 mol), 水 14 ml およびエタノール 80 ml に 5-クロル-2,4,6-トリフルオルイソフタル酸 4.02 g (0.0158 mol) を溶かし, これに 5% パラジウム触媒 0.9 g を加えてふりまぜ式接触還元装置を用い, 室温 (24°C) で水素を吸収させた。約 4 時間で理論量 (390 ml) の水素を吸収した。水を加えこしわけて触媒を除き, 口液を塩酸性にしてエーテル抽出し, 水洗した後エーテルを蒸発させ, mp 225~230°C の粗製品 3.50 g を得た。希塩酸で再結晶して mp 228~230°C の 2,4,6-トリフルオルイソフタル酸 3.1 g (収率 88%) が得られ, さらに水から再結晶して mp 239.5~241°C。このものは a) で合成した試料との混融試験ならびに IR スペクトルから同一物であることを確認した。

3・12 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼン

3,5-ジフルオルアニリン²³⁾ 42 g (0.326 mol), 48% 臭化水素酸 140 ml および水 100 ml の混合物を氷冷して, かきまぜながら, 亜硝酸ナトリウム 25 g を水 40 ml に溶かした溶液を一度に加えると -2°C から $+14^\circ\text{C}$ まで温度が上がり, 少量の不溶物

を含むジアゾ液が得られた。この溶液を臭化銅 (I) 50 g (0.35 mol), 48% 臭化水素酸 70 ml および水 100 ml の沸騰溶液中に滴下して分解し, 水蒸気蒸留して留出する油状物を集め, 水層をエーテル抽出して油層とあわせ, 抽出液を水, 希水酸化ナトリウム水溶液, 水の順で洗い, 無水硫酸マグネシウムで乾かした。エーテルを留去して残留物を減圧蒸留し, bp 77~78°C/103~105 mmHg の 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼン 41 g (収率 65%) を得た (文献値²²⁾: bp 140°C)。

3・13 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼンのリチウム化-カルボキシル化

a) 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼン 12.1 g (0.0626 mol) を乾燥エーテル 80 ml に溶かし, $-67 \sim -70^\circ\text{C}$ で濃度 10.9% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 39 ml (0.0663 mol) を 35 分を要して滴下し, さらに 2 時間, -70°C でかきまぜた。反応液をドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し, 3・4 と同様に処理して mp 116~119°C, 淡黄色の 3,5-ジフルオル安息香酸 9.4 g (収率 95%) を得た。希酢酸から再結晶して mp 120~121°C (文献値²²⁾: mp 121~122°C)。

b) 上記の実験を 2.5 倍モルの *n*-ブチルリチウムを用いてエーテル中で行ない, 収率 81% で 3,5-ジフルオル安息香酸を得た。

c) 1-ブロム-3,5-ジフルオルベンゼン 9.13 g (0.0473 mol) を乾燥 THF 95 ml に溶かし, $-65 \sim -70^\circ\text{C}$ で濃度 10.1% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 62 ml (0.0993 mol) を 40 分を要して滴下し, さらに 2 時間, -70°C でかきまぜた。ドライアイス-エーテルでカルボキシル化し, 3・4 と同様に粗製品 11 g を得た。これを減圧下に昇華させ mp 148~155°C の 2,6-ジフルオル安息香酸 2.48 g (収率 33.2%) を得た。さらに水から再結晶して mp 158~160°C。これは 2,6-ジフルオル安息香酸の標準試料¹⁷⁾との混融試験ならびに IR スペクトルから同一物と認めた。

3・14 2,6-ジフルオルテレフタル酸 [10]

3,5-ジフルオル安息香酸 6.74 g (0.0427 mol) を, 乾燥 THF 125 ml に溶かし, $-65 \sim -70^\circ\text{C}$ で濃度 12.4% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 52 ml (0.101 mol) を 40 分を要して滴下し, さらに -70°C で 3 時間かきまぜた。ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し, 3・4 と同様に処理して粗生成物 7.6 g を得た。水から再結晶して mp 295~298°C の 2,6-ジフルオルテレフタル酸 4.1 g (収率 48%) を得た。さらに水から再結晶して mp 306~307°C。

分析値 F=18.6%

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_4$ としての計算値 F=18.8%

¹⁹FNMR スペクトル: $\delta_{2-F,6-F} + 31.7(\text{t})$ (計算値: $\delta_{2-F,6-F} + 28.5$)。

IR スペクトル: ν_{COOH} 3400, 2591, 1704, 1308, 1224; $\nu_{\text{C-F}}$ 1113 cm^{-1} 。

3・15 4-ブロム-2,5-ジフルオル安息香酸 [11]

1,4-ジブロム-2,5-ジフルオルベンゼン²⁴⁾ 12.8 g (0.047 mol) を乾燥エーテル 150 ml に溶かし, $-65 \sim -70^\circ\text{C}$ で濃度 12.9% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 33 ml (0.0665 mol) を 30 分間を要して滴下し, さらに -70°C で 2 時間かきまぜた。反応液をドライアイス-エーテル中に注いで, カルボキシル化し, 3・4

と同様に処理して mp 150~161°C の粗製品 11 g を得た。減圧下に昇華し、さらに、希酢酸および水から再結晶して mp 163~164°C。

分 析 値 F=15.7%, Br=33.7%

$C_7H_3BrF_2O_2$ としての計算値 F=16.0%, Br=33.7%

^{19}F NMR スペクトル： $\delta_{2-F,5-F}+36.0(m)$ (計算値： $\delta_{2-F}+36.1, \delta_{5-F}+36.0$) (2-および 5-位の F の化学シフトは 2 つの計算値はほとんど差がなく、2 つのシグナルが重なっているものと考えられる)。

IR スペクトル： ν_{COOH} 3400, 2610, 1688, 1430, 1258 ; ν_{C-F} 1164 cm^{-1} 。

3・16 2,5-ジフルオルテレフタル酸 [12]

4-ブロム-2,5-ジフルオル安息香酸 6.33 g (0.0267 mol) を乾燥エーテル 145 ml に溶かし、-65~-70°C で濃度 11.3% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 33 ml (0.0581 mol) を 1 時間で滴下し、さらに -70°C で 2.5 時間かきまぜた。ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し、3・4 と同様に処理して粗製品 4.5 g を得た。これを希塩酸から再結晶して mp 305~316°C の 2,5-ジフルオルテレフタル酸 4.3 g (収率 80%) を得た。希酢酸から再結晶して mp 326~328°C (文献値¹⁾ : mp 325~330°C)。

分 析 値 F=18.6%

$C_8H_4F_2O_4$ としての計算値 F=18.8%

^{19}F NMR スペクトル： $\delta_{2-F,5-F}+33.2(t)$ (計算値： $\delta_{2-F,5-F}+38.0$)。

IR スペクトル： ν_{COOH} 3420, 2850, 2625, 1674, 1433, 1247 ; ν_{C-F} 1171 cm^{-1} 。

3・17 2,5-ジフルオル安息香酸 [13]

1,4-ジフルオルベンゼン 14 g (0.123 mol) を乾燥 THF 100 ml に溶かし、-65~-70°C で濃度 10.7% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 80 ml (0.135 mol) を 1 時間で滴下し、さらに -70°C で 2 時間かきまぜた。ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し、3・4 と同様に処理して mp 128~129°C の 2,5-ジフルオル安息香酸 18 g (収率 93%) を得た。水から再結晶して mp 131~132°C。

分 析 値 F=23.9%

$C_7H_4F_2O_2$ としての計算値 F=24.0%

^{19}F NMR スペクトル： $\delta_{2-F}+38.2(m), \delta_{5-F}+41.6(m)$ (計算値： $\delta_{2-F}+38.6, \delta_{5-F}+41.5$)。

IR スペクトル： ν_{COOH} 3420, 2650, 1692, 1276, 1250 ; ν_{C-F} 1186 cm^{-1} 。

3・18 3,6-ジフルオルフタル酸 [14]

2,5-ジフルオル安息香酸 7.0 g (0.0443 mol) を乾燥 THF 100 ml に溶かし、-65~-70°C で濃度 10.7% の *n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 61 ml (0.102 mol) を 1 時間で滴下し、さらに -70°C で 2 時間かきまぜた。ドライアイス-エーテル中に注いでカルボキシル化し、3・4 と同様に処理して mp 171~176°C の粗製品 8.8 g (収率 98%) を得た。これを酢酸、ついで、酢酸-トルエン (1:3) の混合溶媒から再結晶すると mp 215~217°C の 3,6-ジフルオル無水フタル酸が得られ、別に合成した標準試料¹⁰⁾との混融試験ならびに IR スペクトルから同一物であることを確認した。

3・19 含フッ素安息香酸およびジカルボン酸類のアミドならびにメチルエステル

カルボン酸 1 g を塩化チオニル 5 ml および少量のピリジンと 1 時間煮沸還流し、過剰の塩化チオニルを完全に留去し、得られた酸塩化物に 28% アンモニア水を加えるとただちにアミドが生成し、これを再結晶精製した。

また酸塩化物を 10 ml のメタノールと 10 分間煮沸した後水にあげ、油状物が得られた場合にはエーテル抽出し、希炭酸ナトリウム水溶液、ついで水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾かしてエーテルを留去し、残留物を減圧蒸留した。固体が生成した場合にはこしわけ、希炭酸ナトリウム水溶液および水で洗い、再結晶精製した。

得られたアミドおよびメチルエステルの性質を表 1 に示した。

(1969 年 10 月、日本化学会ならびに化学関係学協会連合秋季大会発表)

NMR スペクトルを測定された吉田瑞子氏ならびに元素分析を担当された原田光恵氏にあつく感謝します。