7) J. M. Birchall, G. P. Irvim, R. A. Buyson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, 435.

Table 1 Reaction of 2-iodonaphthalene with trifluoromethyl iodide

2-IC ₁₀ H ₇ (g)	CF ₃ I (g)	Cu ^{a)} (g)	Solvent (ml)	Reaction		Product 2-CF ₃ C ₁₀ H ₇ yield (%) ^{b)}	
				Temp. (°C)	Time (hr)		
8.5	8.3	A 5.5	DMF	20	120	5	19
8.5	8.3	B 5.5	DMF	20	120	5	33
8.5	8.3	B 5.5	DMF	20	120	10	41
8.5	8.3	A 5.5	Pyridine	20	120	5	80
8.5	8.3	A 5.5	Pyridine	20	120	10	86

a) A: Commercial Cu, B: Precipitated Cu⁸⁾. b) Calculated from GC.

Table 2 Reaction of halogenonaphthalene with trifluoromethyl iodide

XC ₁₀ H ₇		CF ₃ I (g)	Cu ^{a)} (g)	Pyridine (ml)	Reaction		Product CF ₃ C ₁₀ H ₇ yield (%) ^{b)}
X	(g)				Temp. (°C)	Time (hr)	
1-I	8.5	10.0	7.6	20	120	10	63
1-Br	4.2	8.3	5.5	20	120	10	43
1-Cl	3.3	8.5	5.5	20	120	10	trace
2-I	8.5	8.3	5.5	20	120	10	86
2-Br	4.2	8.5	5.5	20	120	10	55
2-Cl	3.3	8.3	5.5	20	120	10	trace

a) Commercial Cu. b) Calculated from GC.

が知られている¹⁰⁾。クロロナフタレンでは塩素との置換が困難なため、中間に生成した CF₃CuL₃ が熱分解を起こして CF₃ ラジカルを生成し、これがナフタレン核を攻撃して [4] が生成したものと考えられる。また [5] は CF₃CuL₃ の熱分解によって生成したと推定される CF₃ カルベンが [4] の C-CF₃ 結合に挿入することによるか、あるいは [3] の不均化反応によって生成する C₂F₅Cu¹¹⁾ の攻撃によって生成したものと推定される。

3 実 験

3.1 試 薬

2-ヨードナフタレンは文献記載の方法で合成した¹²⁾。その他のハロゲンナフタレン類は市販品を再蒸留または再結晶して用いた。[3] は市販品 (ピアスケミカル社) を用い、銅粉は市販品 (片山化学、試薬一級) および硫酸銅 (II) を亜鉛末により還元して調製したもの⁸⁾ を用いた。

3.2 2-(トリフルオロメチル)ナフタレン [2] の合成

2-ヨードナフタレン 8.5 g (34 mmol), [3] 8.3 g (43 mmol), 市販銅粉 5.5 g (87 mmol), ピリジン 20 ml をオートクレーブ

に入れ、かきまぜながら 120°C, 10 時間加熱する。反応後エーテルを加えて析出する銅塩をこしわけ、水、希塩酸、水で洗浄し、乾燥後減圧蒸留する。収量 5.2 g (72%), bp 70~71°C/4 mmHg, mp 64~66°C (文献値 64~66°C¹⁾, 66~67°C³⁾)。

IR (KBr): 1115, 1175, 1320 cm⁻¹ (CF₃)

¹⁹F NMR: -16.4 ppm (一重線) (外部標準 CF₃-CO₂H)

MS: m/e 196(100)[M], 177(14)[M-F], 146(19)[M-CF₂], 127(7)[M-CF₃]

3.3 1-(トリフルオロメチル)ナフタレン [1] の合成

1-ヨードナフタレン 8.5 g (34 mmol), [3] 10.0 g (51 mmol), 市販銅粉 7.6 g (102 mmol), ピリジン 20 ml をオートクレーブに入れ、かきまぜながら 120°C, 10 時間加熱したのち、3.2 と同様に処理し、減圧蒸留する。収量 3.6 g (55%), bp 70~72°C/4 mmHg (文献値 75~76°C/5 mmHg³⁾)。

IR (nujol): 1120, 1145, 1317 cm⁻¹ (CF₃)

¹⁹F NMR: -18.5 ppm (二重線), J_{F-H} 2.0 Hz (外部標準 CF₃-CO₂H)

MS: m/e 196(100)[M], 177(17)[M-F], 146(33)[M-CF₂], 127(6)[M-CF₃]

表 1 および表 2 のほかの実験も 3.2, 3.3 と同じ方法で行なった。表中の収率はガスクロマトグラム (充てん剤: シリコーン DC 550, 2m, キャリヤーガス: ヘリウム, 30 ml/min, カラム温度: 200°C) から計算した。

10) R. D. Chambers, "Fluorine in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1973) p. 173.

11) 小林義郎, 熊懷稜丸, 浜名 洋, 第 3 回フッ素化学討論会講演予稿集, p. 28 (1975).

12) J. Schmidlin, M. Huber, *Ber.*, 43, 2824 (1910).

Synthesis of (Trifluoromethyl)naphthalenes

Kenzo HOSOKAWA and Kan INUKAI

*Government Industrial Research Institute, Nagoya; Hirate-machi,
Kita-ku, Nagoya-shi 462 Japan*

1-(Trifluoromethyl)-[1] and 2-(trifluoromethyl)naphthalene [2] were synthesized by the reaction of halogenonaphthalenes with trifluoromethyl iodide [3] in the presence of copper powder. Selection of the solvent was found to be important for increasing the yield of the desired product. In pyridine, the reaction of 2-iodonaphthalene with [3] afforded [2] in an excellent yield (86%), but in DMF, the yield of [2] was low (19%).

Similarly [1] was prepared by the reaction of 1-iodonaphthalene with [3] in a 63% yield. Activity of the halogenonaphthalenes decreased in the following order: iodonaphthalene > bromonaphthalene >> chloronaphthalene.