含フッ素オレフィンの反応

村 松 広 重*・犬 飼 鑑*

Reactions of Fluoroolefins.

Hiroshige MURAMATSU and Kan INUKAI

含フッ素オレフィンとは通常のオレフィンと同様、C=C結合を利用して種々の反応¹⁾を行なうことができ、有機フッ素化合物の合成上工業的にも、学問的にも重要な出発原料である。たとえば工業的には $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ などの単独重合あるいは共重合により、耐熱性、耐薬品性の良好な合成樹脂、合成ゴムが得られ、またテロメル化によって含フッ素グリース、オイルが得られている。オレフィンの構造によっては他の有機物、たとえばハロゲン化炭化水素、アルコール、アルデヒドなどとラジカル付加反応を行なわせて主として 1:1 付加物のみをつくることもでき、これはまた他の有用な単量体をつくる原料となる。これら含フッ素高分子²⁾、テロメル化³⁾、ラジカル反応一般⁴⁾についてはすでに本誌に総説が発表されているので今回は触れず、その後の発展については機会を改めて述べたいと思う。

含フッ素オレフィンはあらゆる原子の中で電気陰性度のもっとも大きなフッ素原子が水素原子の代りに入っているため、含フッ素オレフィンに特徴的な反応が存在する。その1つは求核付加反応 (nucleophilic addition) であり、他は環化反応 (cycloaddition) である。ここではこの両者についてのみ記述することとする。

I. 求核付加反応

含フッ素オレフィンは前記のように電気陰性度の大きなフッ素原子の電子吸引効果のため、二重結合の電子密度が通常のオレフィンに比べて小さい。それ故、HX, HOX, X_2 (X=Cl, Br, I) などの求電子付加反応がより困難となり、逆に求核付加反応がより容易におこるようになる。求核試薬としては種々のものが用いられており、C, N, O, S, F などを含む分子またはそのアニオンの付加が

表されている。この反応を利用して多数の有機フッ素化合物が合成されているが、以下求核試薬の付加によって新らしく生成する C-C, C-O, C-N などの結合様式にしたがって反応を分類、説明する。

1. C-O 結合の生成 1946 年 Hanford ら⁵⁾が塩基触媒の存在下で含フッ素オレフィンとアルコールとの付加反応により含フッ素エーテルを合成して以来、現在まで本反応について多数の研究が報告されている。特に含フッ素ビニルエーテルは重合により得られるポリマーに耐熱性が期待されるため、この反応を利用して含フッ素ビニルエーテルを合成する試みも行なわれている。一般的に反応はきわめて容易にすすみ、収率も良好である。アルコールに水酸化カリウムなどの塩基触媒を添加し、この中に含フッ素オレフィンを導入するか (オレフィンが室温で気体の場合)、あるいは滴下すれば発熱して円滑に反応していく。たとえば

含フッ素エチレン, $\text{CF}_2=\text{CXY}$ (X, Y=H, F, Cl, Br) への付加反応ではアルコキシ基はかならず $=\text{CF}_2$ 側に付加する。本反応の機構は [2] 式のように考えられ⁶⁾, $=\text{CF}_2$ 側をアルコキシイオンが攻撃するのは [2] 式の矢印のような共鳴により CF_2 の炭素の方が電子密度が小となるためといわれている。

* 名古屋工業技術試験所 (名古屋市北区平手町)

前記のように含フッ素エチレンとアルコールとを塩基の存在下で反応させると飽和エーテルのみが生成するが、アルコール^{26~28)}をエーテル、ジオキサン中で反応させると含フッ素ビニルエーテルが得られ、これらは重合してポリマーを与える。

アルコールの付加に類似のものとして、含フッ素オレフィンとオキシムとの反応^{29,30)}があり、含フッ素O-アルキルオキシムが得られる。また過酸化水素を塩基の存在下でペルフルオルオレフィンに反応³¹⁾させて、対応する含フッ素エポキシドを得ている。

2. C-N 結合の生成 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を酢酸銅の存在下でアンモニアガスと室温で反応させると発熱して2,4,6-トリス(ジフルオルメチル)-s-トリアジン³²⁾を生成する。本反応は中間にジフルオルアセトニトリルが生成し、これがただちに環化すると考えられている。

しかし $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CF}_2$ などからは対応する含フッ素ニトリルが得られ³²⁾、攻撃試薬はアルコールの付加と同様、 $=\text{CF}_2$ 側の炭素を攻撃する。一般に酸素や窒素に対して

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCN} + 2\text{HF} \dots\dots[13]$
 し α 位の炭素についてのフッ素は非常に不安定でただちに脱 HF し、現在まで多くの試みにもかかわらず $\text{R}_f\text{CF}_2\text{OH}$, $\text{R}_f\text{CF}_2\text{NH}_2$ 型の化合物は単離されていない。

それゆえ [12], [13] 式の場合もまず二重結合に NH_3 が付加して中間に不安定な $\text{R}_f\text{CHFCF}_2\text{NH}_2$ の一級アミンが生成し、これがただちに脱 HF してニトリルになったものと考えられる。ここで得られた含フッ素ニトリル

をさらにアンモニアと反応させるとアミジンとなり、これを加熱すれば s-トリアジン環が生成する³³⁾。

$\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CF}_2$ とアンモニアをベンゼンまたはジオキサン中で 0~100°C に加熱すると不飽和のニトリル, $\text{CF}_2=\text{CFCN}$, $\text{CF}_2=\text{CClCN}$ がそれぞれ得られた。³⁴⁾

ホウ砂の存在下で $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とアミンとを反応させると中間に不安定な N-置換 $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -テトラフルオルアミンを経て N-置換ジフルオルアセトアミドを生成する³⁵⁾。

脂肪族あるいは芳香族の一級アミンを温和な条件で、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ と触媒なしで反応させると、中間に不安定な付加物(4)を経てイミド(5)とアミジン(6)が得られる^{7,35,36)}。

イミドは加水分解すると対応する酸アミドとなる。芳香族アミンは脂肪族アミンと同様に反応するが反応速度はもっと遅い。

二級アミンと $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ との反応ではまづ 1:1 付加物(7)が得られるが、過剰のアミンにより付加と脱 HX を繰返して最終的にはテトラキス-(ジアルキルアミノ)エチレン(8)となる。

脂肪族第二アミンが $\text{CF}_2=\text{CXY}$ の含フッ素オレフィンに付加反応した場合³⁷⁾の生成物、飽和アミンと不飽和アミ

ン(エナミン)との割合は、表2に示したようにオレフィンの構造によって異なる。芳香族の第二アミン、たと

表2 $\text{CF}_2=\text{CXY}$ と第二アミンとの反応

$\text{CF}_2=\text{CXY}$	生成物(%)	
	$\text{CHXYCF}_2\text{NR}_2$	$\text{CXY}=\text{CFNR}_2$
$\text{X}=\text{F}, \text{Y}=\text{F}$	100	0
$\text{X}=\text{F}, \text{Y}=\text{CF}_3$	70	30
$\text{X}=\text{CF}_3, \text{Y}=\text{CF}_3$	0	100

えばジフェニルアミンは反応性が弱く、加熱しても付加しない。

ペルフルオロシクロブテンと脂肪族第一アミンとの反応ではイミノ化合物(9)が得られ、[19]式のような機構が提案³⁶⁾されている。

また第二アミンとの反応ではエナミンが生成する³⁶⁾。

Knunyantsらは $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ³⁸⁾, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ³⁹⁾, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$ ¹⁷⁾, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ¹⁷⁾などと第一および第二アミンとをエーテル中で付加反応させて次のような生成物を得ている。[21]式におけるように反応は1,2-付加である。

$\text{CF}_2=\text{CX}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{CF}_3$ など)とピロール、インドール、1,4-ジヒドロピリジンなどをジメチルホルムアミド中で少量の金属カリウムを添加反応⁴⁰⁾させると、対応するN-フルオールアルキル化合物が得られる。酸アミド類³⁰⁾も少量のアルカリ金属の添加によりジオキサン中で含フッ素オレフィンに付加する。

含フッ素オレフィンとヒドラジン(水和物)⁴¹⁾とをアルコール類の溶媒中、100°C以下で反応させると1,2-ジヒドロ-3,6-ビス-(フルオールアルキル)-s-テトラジン

(10)が得られ、これを濃硝酸で酸化すると対応するテトラジン(11)となる。もしエーテル、ジオキサン中で反応させると(10)の代りに α -フルオールヒドラジン(12)が得られ、これは室温で数日間放置するか、加熱または鉍酸で処理すると(10)に変化する。

フェニルヒドラジン⁴¹⁾, セミカルバジド⁴¹⁾, ヒドロキシルアミン⁴²⁾との反応でも、対応する α -フルオールフェニルヒドラジン, α -フルオールセミカルバゾン, α -フルオールオキシムをそれぞれ生成する。

HN_3 ⁴³⁾, NaN_3 ⁴⁴⁾との反応では、対応する含フッ素アルキルアジド化合物が得られる。

このほか、含フッ素オレフィンとニトロソ化合物との付加によりC-N結合が生成するが、これについては後に簡単に述べる。

3. C-C結合の生成

i. シアン化アルカリ⁴⁵⁾ 含フッ素オレフィンへの求核付加反応によるC-C結合生成の一つにシアンイオンの付加がある。通常の脂肪族化合物ではニトリルを合成するのにハロゲン化アルキルとシアン化アルカリとの求核置換反応が利用されるが、含フッ素アルキルニトリルは塩基の存在下では非常に不安定で容易に加水分解されて、対応するカルボン酸と酸アミドになる。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ などの含フッ素オレフィンとシアン化ナトリウム水溶液とをアセトニトリル中で反応させると発熱して、対応する含フッ素プロピオン酸とそのアミドが約3:1の割合で生成し、その収率は40~90%である。

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$ も高温の条件下で同様に反応する酸アミドを生成する。溶媒としてジメチルホルムアミドを用いた場合は、反応はより急速にすすむが生成物と Complex をつくり易いので操作が面倒となる。

ii. グリニヤール試薬⁴⁶⁾ グリニヤール試薬は含フッ素オレフィンと [28] 式のように反応する。アルキル基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} + \text{CF}_2=\text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CF}=\text{CCl}_2$ $\left\{ \cdots [28] \right.$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} + \text{CF}_2=\text{CFCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CFCl}$

およびフェニル基の付加の方向は 1. 2. の場合と同じくフッ素の数が多い方の炭素を攻撃するが中間に生成した $\text{RCF}_2\text{-C-X}_2\text{MgBr}$ から MgFBr がただちに脱離し、 $\text{RCF}=\text{CX}_2$ となる。飽和の付加物 RCF_2CHX_2 は得られていない。 $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{BrCF}=\text{CF}_2$ と PhMgBr との反応の場合、(13) (14) の 2 種が同時に得られるが、 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ では (13) が (14) の 4 倍、 $\text{CF}_2\text{BrCF}=\text{CF}_2$ ではほとんど (14) のみが生成した。

一般に芳香族グリニヤール試薬との反応は脂肪族の場合より収率が良い。たとえば $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ との反応では PhMgBr からは 64% の収率で $\text{PhCF}=\text{CCl}_2$ が得られたが、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ からは $\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}=\text{CCl}_2$ が 10% 生成したにすぎない。

RMgBr において R の構造により反応性が異なり、反応性は $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ の順に減少した。また置換基をもつ PhMgBr では電子吸引性の置換基の存在は反応を遅らせる。 $\text{CFH}=\text{CHCl}$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ などの場合には対応する生成物が得られなかった。

iii. 有機リチウム化合物^{47, 48)} 有機リチウム化合物はグリニヤール試薬よりもさらに収率が良く、数多くの含フッ素オレフィンとの反応が行なわれている。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と PhLi とをエーテル中で低温で反応させると通常 $\text{PhCF}=\text{CFPh}$ が得られる。しかし過剰のオレフィンを使用すると $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ が、逆に PhLi を過剰にするか、反応温度を高くするとオレフィン上のフッ素が順次フェニ

ル基で置換して、最終的には $\text{C(Ph)}_2=\text{C(Ph)}_2$ となる。非対称の含フッ素オレフィン $\text{CF}_2=\text{CX}_2$ との反応では主として $\text{PhCF}=\text{CX}_2$ (X=F, Cl) が得られる。

含フッ素オレフィンの構造として、 $\text{CFY}=\text{CX}_2$ の Y が F またはペルフルオルアルキル基、X が電子吸引基であれば反応する。また $\text{CFCl}=\text{CFOC}_2\text{H}_5$ と PhLi との反応⁴⁹⁾では $\text{PhCF}=\text{CFOC}_2\text{H}_5$, $\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ と RLi との反応⁵⁰⁾では $\text{RCF}=\text{CFSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ が得られている。

有機リチウム試薬としてはアルキル、アリル、異節環のリチウム化合物などすべて同様に反応する。代表的な例を表 3 に示した。

表 3 含フッ素オレフィンとリチウム化合物との反応⁴⁹⁾

含フッ素オレフィン	リチウム化合物	生成物	収率 (%)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	-Li	-CF=CF ₂	30
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	-Li	-CF=CCl ₂	50
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CFCl}$	60
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Cl}$ ⁵¹⁾	76
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	-Li	-CF=CFCl	50
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$	-Li	-CF=CFCF ₃	50
-Li		20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$		20
		40

iv. 有機ナトリウム化合物⁵⁰⁾ 有機金属化合物としてナトリウム化合物も用いられるが特殊な場合を除いて収率は一般に良くない。たとえば

同様にジフェニルアセトニトリル、マロン酸ジエチルのナトリウム塩と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ との反応もジオキサン中で行なわれている。

種々の有機金属化合物の反応性を $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ との反応について調べた例⁴⁹⁾を表 4 にあげた。

表4 有機金属化合物と $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ との反応

有機金属化合物	生成オレフィンの収率(%)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$	94
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CaI}$	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	16.1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	—

4. C-S 結合の生成 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と RSH との塩基触媒存在下での付加反応が発表⁵²⁾されて以来、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (Triton B) を触媒にして $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ など⁵³⁾にチオール類が付加されている。Knun-yants ら⁵⁴⁾は $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ について同様なチオール類の求核付加反応を水酸化カリウムを触媒に行なっている。非対称オレフィンへの

付加の方向はアルコールの場合と同じであり、反応は室温で円滑に進行する。 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SH}$ のアルカリ触媒存在下の付加では $\text{CHFClCF}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ のみが得られる。

ペルフルオルシクロブテンは $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ よりもさらに反応性にとみ、(15), (16), (17) の生成物が単離された。[33] 式の反応機構が提案⁵⁵⁾されている。

(16)

(17)

亜硫酸ナトリウムまたは酸性亜硫酸ナトリウムと含フッ素オレフィンとをホウ砂などの存在下で加熱するとフルオルアルカンスルホン酸ナトリウム塩が生成⁵⁵⁾する。その例を表5に示した。

表5 含フッ素オレフィンと亜硫酸塩との反応^{7, 56, 57)}

含フッ素オレフィン	亜硫酸塩	生成スルホン酸	収率(%)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Na_2SO_3	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	54
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	NaHSO_3	$\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	64
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	79
$\text{C}_8\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{C}_8\text{F}_{11}\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	73
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	69
$\text{Cl}(\text{CFClCF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{Cl}(\text{CFClCF}_2)_2\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	57

5. C-F 結合の生成

フッ素イオンは弱い求核試

薬であるが使用する溶媒によっては含フッ素オレフィンを攻撃することができる。フッ化カリウムまたはナトリウムなどは protic な溶媒に溶解するが、中間に生成するフルオルカルバニオンがただちに溶媒よりプロトンをうばってしまう。

Miller ら⁵⁸⁾はホルムアミドを溶媒としてフッ化カリウムを、またはクロルホルム、メチレンクロリド、アセトンなどの溶媒中でテトラエチルアンモニウムフロリドを含フッ素オレフィンに反応させて求核付加反応を行なった。一般に $=\text{CF}_2$ 基への付加は $-\text{CF}=\text{CF}-$ 基への付加よりも速い。フッ化カリウム-ホルムアミド系で行なった例を表6に示した。本反応では中間に生成するフルオルカルバニオンが溶媒からプロトンをうばうために溶媒のアニオンが生成し、これとフッ素イオンとの競争反応がおり目的物の収率が低下する。

表6 含フッ素オレフィンとホルムアミド中のフッ化カリウムとの反応

含フッ素オレフィン	反応温度(°C)	反応時間(hr)	生成物	収率(%)
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	55	30	CF_3CHFCl	72
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$	25	5	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	60
$\text{CF}_2=\text{CClCF}_3$	25	6	$\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$	61
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	81	24	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$	35

アリル位の炭素に Cl, Br, I などの置換した含フッ素オレフィンでは付加反応より優先して $\text{S}_\text{N}2'$ の反応がおこる^{58, 59)}。

アリル位の炭素に F が存在する場合も同様に反応し、この場合は異性化⁶⁰⁾がおこる。たとえば $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ をフッ化セシウムと約 100°C に加熱すると、それぞれ $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ に異性化し、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ からは $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ と $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ とが得られる。反応機構は [37] 式のようなフッ素イオンによる $\text{S}_\text{N}2'$ 反応と考えられている。

II. 環化反応

$\text{CF}_2=\text{CXY}$ の含フッ素オレフィンが $150\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱すると $\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{XY} \\ | & | \\ \text{F}_2 & \text{XY} \end{smallmatrix}$ の環状二量体が収率よく生成することとは 1946 年 du Pont 社の Harmon⁶¹⁾ によつてはじめて報告された。この場合オレフィンのみでは重合反応が優先するので重合禁止剤として Terpene B, ハイドロキノン, トリブチルアミンなどのアミン類, チオール類などを添加するか, 酸素を除去して反応を行なう。通常四員環は五員環, 六員環と比較して結合角のひずみのために不安定であるが, フッ素を多数含んだ四員環は特に安定で, 塩素化, ニトロ化などによつても簡単に開環しない。

$\text{CF}_2=\text{CXY}$ と他種のオレフィン, ジエン, アセチレンなどを反応⁶²⁾させると環化して対応するシクロブタン, シクロブテン類を生成する。また $\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ | & | \\ \text{X}_2 & \text{R} \end{smallmatrix}$ 型のシクロブテンを減圧下, $500\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱すると $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CR}=\text{CX}_2$ の含フッ素ブタジエンが表 7 に示したように良好な収率で得られること⁶³⁾が明らかになってからは, 環化反応は含フッ素弾性体モノマーの合成法の一つとしても注目されている。

表 7 含フッ素シクロブテンの熱分解による含フッ素ジエンの合成

シクロブテン	生成ジエン	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	圧力 (mm)	収率 (%)
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CF}_2$	700	10	~100
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHCCl}=\text{CF}_2$	700	10	38
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{CH}_2\text{CH} \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CF}_2$	650	1	50
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CF}_2$	550	10	100
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CF}_2$	700	10	60
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{F}_2 & \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{CO}_2\text{C}-\text{H}_3)=\text{CF}_2$	525	10	55
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{Cl}_2 & \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{CO}_2\text{C}-\text{H}_3)=\text{CCl}_2$	550	10	90
$\begin{smallmatrix} \text{F}_2 & \text{H} \\ & \\ \text{FCl} & \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{CO}_2\text{C}-\text{H}_3)=\text{CFCl}$	550	2	80

1. 同種の含フッ素オレフィン環化 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に重合禁止剤を加えて約 200°C に加熱するか, または活性炭を充テンした反応管中を $420\sim 450^\circ\text{C}$ で通過させると容易にペルフルオルシクロブタンが生成する。しかし

1340°C に加熱した白金フィラメント中を通過させる場合はヘキサフルオルシクロプロパンが生成する⁶¹⁾。

$\text{CF}_2=\text{CXY}$ において $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 等^{64, 65)}は $80\sim 90\%$ の収率で環化するが, $\text{CF}_2=\text{CFBr}$, $\text{CF}_2=\text{CBr}_2$ ⁶⁵⁾では $25\sim 30\%$ の収率にすぎずテロメル化が一部おこる。

また $\text{CF}_2=\text{CFI}$ ⁶⁵⁾ではペルフルオルシクロブテンのみが生成する。さらに水素を含むオレフィン, $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{CF}_2=\text{CHBr}$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ ではほとんど環化しない。 $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ では環状二量体よりはむしろ直鎖状の生成物⁶⁶⁾を与え, 環化のためには $=\text{CF}_2$ の存在が必要である。

非対称のフルオルエチレンの環化の場合は *head-head*, *tail-tail* 型の付加物のみが得られる⁶⁴⁾。しかし

$\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ を苛酷な条件下で反応⁶⁷⁾させると [40] 式のようにペルフルオル(1,2-ジメチルシクロブタン)とペルフルオル(1,3-ジメチルシクロブタン)の両者が得られ, 温度が低いと主として *head-head* 型の 1,2 構造が, 反応温度が上昇するにつれ *head-tail* 型の 1,3 構造が増加してくる。

$\text{CF}_2=\text{CFCl}$ の環化により得られた 1,2-ジクロルヘキサフルオルシクロブタンは反応が $130\sim 225^\circ\text{C}$ の温度範囲ではシス (18) とトランス (19) がほぼ 50 対 50 であったが⁶⁵⁾, ヘキサフルオルシクロブテンを光化学的に, あるいは触媒を用いて塩素化すると生成した 1,2-ジクロルヘキサフルオルシクロブタンは主としてトランスのみであった⁶⁸⁾。

これら含フッ素オレフィンの 2 分子環化反応についてはその機構として 2 種類提案されているがいまだ確定されていない*。

* 最近 Bartlett ら⁶⁹⁾は $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ と 1,3-ブタジエン 2,4-ヘキサジエンなどとの環化反応を行ない, 生成した立体異性体の組成をしらべ環化はジラジカル機構で進むことを報告している。

その一つは鎖状ジラジカル構造 (A) であり, 他は four center 型 (B) である。

Hine⁶⁹⁾ は $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ の気相環化反応⁷⁰⁾ が二次反応であること, 誘導期のないこと, 開始剤の不要なことから four center 型⁷¹⁾ の反応と推論した。しかしながら前述のように非対称の含フッ素エチレンでは *head-head* 型の生成物のみが得られる。もし (B) のような遷移状態を経るとすれば, 当然 (24) により 1,3-ジクロルヘキサフルオロシクロブタンが同時に生成するはずであり, したがって生成物の構造を説明, 推定するには (A) の方が都合が良い。ジラジカル説 (A) では遷移状態において最低のエネルギー状態のジラジカルのみが選択的に生成するとして説明⁶⁹⁾ している。たとえば (A) の構造の中では (20) のジラジカルがもっとも安定であるため 1,2-ジクロル構造のものができると考えている。もちろん反応温度を上昇するとエネルギーレベルの高いジラジカルも生成し, 1,3-構造のものも副生するはずであるが, 同時に生成したシクロブタン環の開裂がおこる。 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ の環化の場合の可能なジラジカルは

$$\begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CFCF}_3 \quad \text{CF}_2\text{CFCF}_3 \quad \text{CF}_2-\text{CFCF}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CF}_2\text{CFCF}_3 \quad \text{CF}_3\text{CFCF}_2 \quad \text{CF}_2\text{CFCF}_3 \end{array}$$

の3種が考えられるが, $-\dot{\text{C}}\text{FCF}_3$ と $-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ の安定性はあまり差がないと推定される。それ故実際には 1,2 構造のものと共に 1,3 構造のものが生成し, 後者は温度と共に増加するが, 450°C ではシクロブタンの量が減少し, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}=\text{CF}_2$ が生成してくる。ジラジカル $\cdot\text{CFXCF}_2$, $\text{CF}_2\text{CFX}\cdot$ においてハロゲン X が遊離ラジカルを安定化させる相対的な能力は $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ とされている。同種オレフィン間の環化例を含フッ素アレンの場合も含めて表 8 にまとめた。

表 8 含フッ素オレフィン環化反応

含フッ素オレフィン	生成物	収率 (%)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2^{65)}$		80~90
$\text{CF}_2=\text{CFCl}^{64)}$		80

$\text{CF}_2=\text{CCl}_2^{64)}$		80~85
$\text{CF}_2=\text{CFBr}^{65)}$		25
$\text{CF}_2=\text{CBr}_2^{65)}$		28
$\text{CF}_2=\text{CFCN}^{20)}$		30
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3^{67)}$		~88
$\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{CH}_3)_3^{72)}$		—
$\text{CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2^{78)}$		83

2. 異種の含フッ素オレフィン間の環化 一般に同種の含フッ素オレフィン間の場合より容易に環化反応がおこる。異種のオレフィン間の環化の例⁷⁴⁻⁸¹⁾ は多数知られており, その代表例を表 9 に示した。

表 9 異種のオレフィン間の環化

含フッ素オレフィン	オレフィン	生成物	収率 (%)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$		84
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$		12
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$		84
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$		18
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$		13
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$		82
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CF}_2=\text{CFOCH}_3$		65
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$		~100
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$		67

$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$		35
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$		47
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$		65
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$		48
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$		51
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$		55
$\text{CF}_2=\text{CFBr}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$		43
$\text{CF}_2=\text{CFI}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$		33
$\text{CF}_2=\text{CFCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$		57

非対称オレフィンの場合は *head-head* の結合をする。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ と他のオレフィンとの反応性を比較すると一般に前者の方が低い温度で反応がすすみ、収率も良い。スチレンと種々の含フッ素オレフィンとの反応性⁶²⁾を転化率に基づいて比較すると次の通りである。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2 > \text{CF}_2=\text{CFCl} > \text{CF}_2=\text{CFCN} >$

この傾向は 1. で記述した同種間の含フッ素オレフィンの環化の反応性とほぼ同じである。上記の構造による反応性の差異についてはその理由がはっきりしておらず、電子論的、あるいは立体的な因子のみで説明することは困難である。たとえば $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFCN}$

表 10 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とオレフィンとの環化⁶²⁾

オレフィン	生成シクロブタン収率(%)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	40
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	72
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	85
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	5
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	23
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	46
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	42
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	45

とを比較した場合、 CF_3 基と CN 基との置換基の大きさおよび電子吸引性の相違では反応性の大きな違いを説明できないし、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ はスチレンと環化するが $\text{CF}_2=\text{CHF}$ はほとんど環化しないというのも立体的な因子では説明できない。

環化の難易は相手のオレフィンの構造にも影響される。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ との環化例を表 10 に示す。

3. 含フッ素オレフィンとジエンおよびアレンの環化 含フッ素オレフィンとジエンとの環化⁶²⁾は前記の四員環化と Diels-Alder 反応による六員環化の両者が可能である。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を 1,3-ブタジエンと重合禁止剤の添加下で 125°C に加熱すると 90% の収率で 1-ビニル-2,2,3,3-テトラフルオルシクロブタン (25) が得られ、Diels-Alder 反応によって予期されるテトラフルオルシクロヘキセンは生成しなかった。(25)をさらに $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と反応させるとオクタフルオルシクロブチル (26) となる。また(25)を減圧下で加熱すると含フッ素シクロヘキセンとなる。

$\text{CF}_2=\text{CFX}$ と 1,3-ブタジエンとの環化反応において、 $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ の時は生成物は四員環 (27) のみであった。また $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁷²⁾ の場合も四員環のみが生成したが、 $\text{X}=\text{CF}_3, \text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ の場合には四員環 (27) と六員環 (28) の両者が共に生成した。

環化の容易さはほぼ X の電気陰性度が小さくなるにつれて減少し、次の傾向にある。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CH}_2=\text{CHCY}=\text{CH}_2$ との環化では 1:1 付加物として (29), (30) の両者が可能であるが、 $\text{Y}=\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$ の場合は表 11 のように Y の電子吸引性が増加するにつれて (30) の割合が増加する。

表 11 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CY}=\text{CH}_2$ との環化

Y	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$ (29)	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CY}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ (30)
	収率 (%)	収率 (%)
CH_3	83	0
Cl	51	10
F	35	35

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ からは 68% の収率

で $\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ のみが得られた。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とシクロ-1,3-ジエンとの反応⁸³⁾は〔43〕式のような生成物を与える。この反応を利用し⁸⁴⁾, 3工程でトロポロンおよびその誘導体が良好な収率で得られている。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とアレンとの反応では 1:1 付加物と 1:2 付加物とが得られた。

4. 含フッ素オレフィンとアセチレンとの環化 アセチレンと含フッ素オレフィンとを環化させるとシクロブテンが生成するが、これを加熱すると含フッ素 1,3-ブタジエンが得られる。Anderson⁸⁵⁾ はこれを利用し、1工程で 1,1,4,4-テトラフルオルブタジエンを合成した。

共役 enyne との反応⁸²⁾は 3. の場合と同様四員環化と Diels-Alder 反応との可能性があるため生成物はさらに複雑となる。一般に四員環化の方が Diels-Alder 反応に優先しておこる。例を〔47〕,〔48〕式に示した。

Roberts ら⁸⁶⁾はオレフィン、アセチレンと含フッ素オレフィンとの環化によって得られたシクロブタン、シクロブテン誘導体を利用して種々の新しい四員環誘導体を合成している。たとえば

5. 含フッ素オレフィンと $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ を含む化合物との環化

i. $\text{C}=\text{O}$

含フッ素オレフィンと脂肪族アルデヒドとを過酸化水素^{87,88)}の存在下で加熱するか、あるいは γ 線⁸⁹⁾などで照射すると、ラジカル付加反応によって対応する含フッ素ケトンが得られるが、含フッ素アルデヒドの場合⁸⁹⁾にはアルデヒド基のHの引き抜きが困難なためむしろ環化して oxetane が生成する。

同様な環化は含フッ素ケトン、含フッ素酸フロリドの場合⁸⁹⁾にも認められる。代表的な例を 表 12 に示す。

表 12 紫外線照射による含フッ素オレフィンとカルボニル化合物との環化

含フッ素オレフィン	カルボニル化合物	照射日数	生成物	収率(%)
CF ₂ =CFCl	アルデヒド CF ₃ CHO	1		14
CF ₂ =CFCl	H(CF ₂) ₄ C-HO	3		15
CF ₂ =CFCF ₃	C ₈ F ₇ CHO	12		37
CF ₂ =CF(CF ₃) ₂ H	CF ₃ CHO	3		66
CF ₂ =CFCl	ケトン CF ₂ ClCO-CF ₂ Cl	4		11
CF ₂ =CFCF ₃ F ₁₁	CF ₂ ClCO-CF ₂ Cl	8		47
CF ₂ =CFCF ₃	CF ₃ COCF ₃	7		50
CF ₂ =CFCF ₃		4		33
CF ₂ =CF(CF ₃) ₂ H	酸フロリド C ₈ F ₇ COF	4		35

CF ₂ =CFCF ₃	C ₇ H ₁₅ COF	13		91
CF ₂ =CFCF ₃	FOC(CF ₂) ₃ COF	7		34
			31

環化が four center 機構か、ジラジカル機構かは明らかでないが 1. で述べたようにジラジカル機構によれば生成物の構造の説明、推定に便利である。たとえば、CF₃CF=CF₂ と CF₃CHO との環化では考えられる次の4つのジラジカルの中で (33) がもっとも安定と考えられ、実際の生成物と一致する。

最近 Bissell ら⁹⁰⁾は CF₂=CX₂ (X=F, Cl, Br) と CH₃-CHO との気相紫外線照射を行ない、ラジカル付加による含フッ素ケトンと共に、少量の対応する Oxetane を得ている。

また含フッ素オレフィンとペルフルオルシクロブタノン (34)⁹¹⁾との環化も行なわれている。

このペルフルオルシクロブタノンは通常の不飽和化合物とは環化しないでシクロブタノールとなる。

ii N=O

ペルフルオルアルキルニトロソ化合物と含フッ素オレフィンとの反応によって環化と重合とがおこることは Haszeldine 一派によって見出され、特に重合によって

得られたポリマーは低温でも弾性を有するエラストマーのため活発な研究が続けられている。たとえば $\text{CF}_3\text{N}=\text{O}$ と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とを反応⁹²⁾ させると Oxazetidine (35) とポリマー (36) とが得られ、低温では主としてポリマーが、高温では Oxazetidine が生成する。含フッ素オレフィンとしては $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFH}$, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$ ⁹³⁾ などが用いられている。

含フッ素ニトロソ化合物としては種々のものが合成されているが、2, 3 例を示すと、

iii. S=O

含フッ素オレフィンと SO_2 との環化⁹⁸⁾ では次のような sultone 類が好収率で得られる。

がほぼ等量得られた。

$\text{CF}_2=\text{CHF}$ からは対応する sultone (60%) と共に

III. む す び

以上含フッ素オレフィンの数多くの反応の中、求核付加反応と環化反応のみに焦点をしばって記述した。著者らの研究室では含フッ素オレフィンへのラジカル付加反応について研究が続けているが、この分野については割愛した。興味ある報告はほとんど取り上げた積りだが、見落しや、考え違いもあることと思うのでご教示下されば幸いである。(昭和39年6月4日受理)

文 献

- 1) 一般的な反応については次の成書が参考になる。
A.M. Lovelace, D.A. Rausch, W. Postelnek, "Aliphatic Fluorine Compounds" (1958); J. H. Simons 編, "Fluorine Chemistry" Vol I (1950) Vol II (1954); M. Hudlicky "Chemistry of Organic Fluorine Compounds" (1962)
- 2) 箕浦, 斎藤, 有合成 **19** 94 (1961)
- 3) 高木, 浅原, 有合成 **19** 172 (1961)
- 4) 右田, 徳丸, 有合成 **19** 821 (1961); 右田, 伊藤, 徳丸 *ibid.* **22** 241 (1964)
- 5) W. E. Hanford, G. W. Rigby, *USP* 2,409,274 (1946); *BP* 583,874 (1947)
- 6) W. T. Miller, Jr., E. W. Fager, P. H. Griswold, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 431 (1948)
- 7) D. D. Coffman, M. S. Raasch, G. W. Rigby, P. L. Barrick, W. E. Hanford, *J. Org. Chem.* **14** 747 (1949); J. D. Park, M. L. Sharrah, W. H. Breen, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1329 (1951)
- 8) J. D. Park, D. K. Vail, K. R. Lea, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1550 (1948); P. Tarrant, H. C. Brown, *ibid.* **73** 1781 (1951)
- 9) J. D. Park, C. M. Snow, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 861 (1951); A. Demiel, *J. Org. Chem.* **25** 993 (1960)
- 10) J. D. Park, W. R. Lyan, J. R. Lacher, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **73** 711 (1951)
- 11) J.D. Park, H.L. Cummings, J.R. Lacher, *J. Org. Chem.* **23** 1785 (1958)
- 12) M.L. Brey, P. Tarrant, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6533 (1957); J.K. Lawson, Jr., *USP* 2,631,975 (1953); J.D. Park, J.G. Abramo, J.R. Lacher, *J. Org. Chem.* **23** 1394 (1958)
- 13) P. Tarrant, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5831 (1951)
- 14) J.D. Park, E. Halpern, J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4104 (1952)
- 15) J.D. Park, W.M. Sweeney, S.L. Hopwood, Jr., J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 1685 (1956)
- 16) R.J. Koshar, T.C. Simmons, F.W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1741 (1957)
- 17) I.L. Knunyants, L.S. German, B.L. Dyatkin, *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1353 (1956); *C.A.* **51** 8037 (1957)
- 18) I.L. Knunyants, B.L. Dyatkin, L.R. German, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.* **124** 1065 (1959); *C.A.* **53** 14920 (1959)
- 19) I.L. Knunyants, B.L. Dyatkin, E.P. Mochalina, *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1483 (1962); *C.A.* **58** 1324 (1963)
- 20) J.D. LaZerte, D.A. Rausch, R.J. Koshar, J.D. Park, W.H. Pearlson, J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 5639 (1956)
- 21) R.A. Shepard, H. Lessoff, J.D. Domijan, D.B. Hilton, T.F. Finnegan, *J. Org. Chem.* **23** 2011 (1958)
- 22) J.D. Park, M.L. Sharrah, J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2337 (1949)
- 23) J.T. Barr, K.E. Rapp, R.L. Pruett, C.T. Bahner, J.D. Gibson, R.H. Lafferty, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4480 (1950); *ibid.* **74** 749 (1952)
- 24) J.D. Park, C.M. Snow, J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2342 (1951)
- 25) D.W. Chaney, *USP* 2,443,024 (1948)
- 26) R. Meier, F. Böhrer, *Ber.* **90** 2342 (1957)
- 27) E.F. Silbersmith, D. Smith, *J. Org. Chem.* **23** 427 (1958)
- 28) S. Dixon, *USP* 2,917,548 (1959); K. Okhara, H. Baba, R. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 532 (1962)
- 29) A.P. Stefani, J.R. Lacher, J.D. Park, *J. Org. Chem.* **25** 676 (1960)
- 30) D.C. England, L.R. Melby, M.A. Dietrich, R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5116 (1960)
- 31) E.I. du Pont de Nemours & Co., *BP* 904,877 (1962)
- 32) J.D. LaZerte, *USP* 2,704,769 (1955)
- 33) W.L. Reilly, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 6032 (1956); *J. Org. Chem.* **22** 698 (1957)
- 34) W.T. Miller, *USP* 2,691,036 (1954)
- 35) G.W. Rigby, H.E. Schroeder, *USP* 2,409,315 (1946)
- 36) R.L. Pruett, J.T. Barr, K.E. Rapp, C.T. Bahner, J.D. Gibson, R.H. Lafferty, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3646 (1950)
- 37) I.L. Knunyants, *International Symposium of Fluorine Chemistry, Birmingham* 1959
- 38) I.L. Knunyants, B.L. Dyatkin, L.S. German, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **124** 1065 (1959); *C.A.* **53** 14920 (1959)
- 39) I.L. Knunyants, B.L. Dyatkin, L.S. German, *Khim. Nauk i Prom.* **3** 828 (1958); *C.A.* **53** 10207 (1959)
- 40) C.S. Cleaver, D.C. England, *USP* 2,861,990 (1958)
- 41) R.A. Carboni, R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5793 (1958); R.A. Carboni, *USP* 2,817,622 (1957)
- 42) I.L. Knunyants, E.G. Bykhovskaya, V.N. Frosin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **127** 337 (1959); *C.A.* **54** 259 (1960)
- 43) I.L. Knunyants, E.G. Bykhovskaya, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D.I. Mendeleeva* **7** 585 (1962); *C.A.* **58** 5509 (1963)
- 44) I.L. Knunyants, E.G. Bykhovskaya, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **131** 1338 (1960); *C.A.* **54** 20840 (1960)
- 45) D.C. England, R.V. Lindsey, Jr., L.R. Melby, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6442 (1958); D.C. England, *USP* 2,802,028 (1957)
- 46) P. Tarrant, D.A. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1624 (1954)
- 47) S. Dixon, *J. Org. Chem.* **21** 400 (1957)
- 48) R. Meier, F. Böhrer, *Ber.* **90** 2344 (1957)
- 49) R. Meier, F. Böhrer, *Ber.* **90** 2350 (1957)
- 50) D. Seyferth, T. Wada, *Inorg. Chem.* **1** 78 (1962)
- 51) P. Tarrant, J. Savory, 私信による。
- 52) W.E. Hanford, *USP* 2,443,003 (1948)
- 53) K.E. Rapp, R.L. Pruett, J.T. Barr, C.T. Bahner, J.D. Gibson, R.H. Lafferty, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3642 (1950)
- 54) I.L. Knunyants, A.V. Fokin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 261 (1952); *C.A.* **47** 3221 (1953)
- 55) P.L. Barrick, *USP* 2,403,207 (1946)
- 56) R.J. Koshar, P.W. Trott, J.D. LaZerte, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 4595 (1953)
- 57) R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 4291 (1955)
- 58) W.T. Miller, Jr., J.H. Eried, H. Goldwhite, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3091 (1960)
- 59) J.H. Fried, W.T. Miller, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2078 (1959)

- 60) W.T. Miller, Jr., W. Frass, P.R. Resnick, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1767 (1961)
- 61) J. Harmon, *USP* 2, 404, 374 (1946)
- 62) D.D. Coffman, P.L. Barrick, R.D. Cramer, M.S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 490 (1949)
- 63) J.L. Anderson, R.E. Putnam, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 382 (1961)
- 64) A.L. Henne, R.P. Ruh, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 279 (1947)
- 65) J.D. Park, H.V. Holler, J.R. Lacher, *J. Org. Chem.* **25** 990 (1960); J.D. Park, R.J. Seffl, J.R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 59 (1956)
- 66) R.N. Haszeldine, J.E. Osborne, *J. Chem. Soc.* 3880 (1955)
- 67) M. Hauptschein, A.H. Fainberg, M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 842 (1958)
- 68) J.R. Lacher, A. Buchler, J.D. Park, *J. Chem. Phys.* **20** 1014 (1952)
- 69) J. Hine, "Physical Organic Chemistry" p.514, 2nd Ed. (1962)
- 70) J.R. Lacher, G.W. Tompkin, J.D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 1693 (1952)
- 71) A.L. Barney, T.L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3193 (1950)
- 72) P. Tarrant, W. Oliver, 私信による。
- 73) T.L. Jacobs, R.S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 606 (1959)
- 74) P.L. Barrick, *USP* 2, 427, 116 (1947); *ibid* 2, 462, 345 (1949); P.L. Barrick, R.D. Cramer, *ibid.* 2, 441, 128 (1948); A.N. Sachanen, *ibid.* 2, 582, 283 (1951)
- 75) M.S. Raasch, R.E. Miegel, J.E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2678 (1959)
- 76) R.E. Benson, R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4247; *ibid* **81** 4253 (1959)
- 77) G.W. Holbrook, A.F. Gordon, O.R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 825 (1960)
- 78) J.D. Park, J.R. Graves, J.R. Lacher, *J. Org. Chem.* **25** 1628 (1960)
- 79) W.H. Knoth, D.D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3873 (1960)
- 80) P. Tarrant, *USP* 2, 922, 823 (1960)
- 81) R.E. Putnam, J.E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 389 (1961)
- 82) P. Tarrant, R.W. Johnson, Jr., W.S. Brey, Jr., *J. Org. Chem.* **27** 602 (1962)
- 83) J.J. Drysdale, W.W. Gilbert, H.K. Sinclair, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3672 (1958)
- [84) W.R. Brasen, H.E. Halmquist, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 995 (1960)
- 85) J.L. Anderson, *USP* 2, 743, 303 (1956)
- 86) J.D. Roberts et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 4765 (1953); *ibid.* **78** 2005, 4023 (1956); *ibid* **80** 4088, 5840 (1958); *ibid.* **83**, 871 (1961)
- 87) J.D. La Zerte, R.J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 910 (1955)
- 88) H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Org. Chem.* **27** 1572 (1962); 村松, 犬飼, 工化 **65** 1992 (1962)
- 89) J.F. Harris, Jr., D.D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1553 (1962)
- 90) E.R. Bissell, D.B. Fields, *J. Org. Chem.* **29** 249 (1964)
- 91) D.C. England, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2205 (1961)
- 92) D.A. Barr, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1881 (1955); D.A. Barr, R.N. Haszeldine, C.J. Willis, *Proc. Chem. Soc.* 230 (1959)
- 93) D.A. Barr, R.N. Haszeldine, C.J. Willis, *J. Chem. Soc.* 1351 (1961)
- 94) C.E. Griffin, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1398 (1960)
- 95) C.E. Griffin, R.N. Haszeldine, *Proc. Chem. Soc.* 369 (1959)
- 96) J.M. Birchall, A.J. Bloom, R.N. Haszeldine, C.J. Willis, *Proc. Chem. Soc.* 367 (1959)
- 97) D.A. Barr, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1151 (1960)
- 98) D.C. England, M.A. Dietrich, R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6181 (1960)
- 99) P.D. Bartlett et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 616, 622, 628 (1964)