S-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウム トリフルオロメタンスルホナート

梅 本 照 雄*

S-(Trifluoromethyl)dibenzothiophenium Trifluoromethanesulfonate

Teruo UMEMOTO*

1. はじめに

S-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート(1)は次の構造をもつ化合物である。

1は求電子トリフルオロメチル化試剤(CF₃⁺化剤)と呼ばれ、求核性化合物(Nu⁻)に対してトリフルオロメチル(CF₃)基の導入試剤として働く¹⁻³⁾。CF₃基は、ニトロ、シアノ、カルボニル基などと異なり外見上低極性で強力かつ安定な電子吸引性基である。したがって、医薬、農業、および新規機能性物質の開発において重要な修飾置換基として注目されている。CF₃基の導入方法は、対応する炭化水素基であるメチル基の方法が適用できない。例えば、ヨウ化メチルに求核性化合物を作用させることによって求電子メチル化は容易に達成できるが、ヨウ化トリフルオロメチルは逆の極性化のため同様の反応は起こらない(式1)。このような背景から有用な求電子トリフルオロメチル化剤として初めて1が開発された^{1,2)}。ダイキン化成製品販売(株)より市販されている⁵⁾。

2. 製造法^{1,2)}

式(2)に示すように2を出発原料として2つの方法がある。1つは、2をフレオン中、当量のトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)の存在下に窒素ガスで希釈したフッ素ガスを吹き込む方法である。この方法は簡便であるが、フッ素ガスを取り扱う技術を必要とする。もう1つの方法は過酸によってスルホキシドとした後トリフルオロメタンスルホン酸無水物によって環化する方法である。この方法は通常の反応装置と技術で容易に行うことができる。

3. 物 性

外観：非吸湿性の無色結晶

分子式：C₁₄H₈F₆O₃S₂

分子量：402.36

融点：155℃

溶解性：易溶、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド

* ダイキン工業(株)MEC 研究所 ()
 : e-mail; ()

* MEC Laboratory, Daikin Industries, Ltd. ()
 ()

難溶, テトラヒドロフラン, 塩化メチレン
不溶, ジエチルエーテル

4. 用途

各種の求核性化合物をトリフルオロメチル化する¹⁻³⁾。
代表的な例を次に示す。

1) 活性メチレン化合物のトリフルオロメチル化^{1,2)}

DMF中, 活性メチレン化合物の金属塩と反応させる。

2) 芳香核のトリフルオロメチル化^{1,2)}

1は活性化された芳香核をトリフルオロメチル化する。1よりも反応性の高い5(下記)はより容易に反応する。生成するTfOHの補足剤として当量のピリジンまたは4-(ジメチルアミノ)ピリジンの共存下に行うとよい。

3) ケトンのトリフルオロメチル化³⁾

ケトンのエノラートをルイス酸⁴⁾の存在下に反応させる。4がなければ収率は極端に低下する。

5. 取り扱いについて

目や皮膚に触れないように保護眼鏡, 保護手袋を着用

する必要がある。廃棄するときはアルカリ水で分解した後に行う。

6. 識別番号

CAS Res. No. 129946-88-9

7. 関連する化合物¹⁻⁴⁾

1に関連する化合物として5~9がある。5は1に比べ相当反応性が高い。したがって, 1ではできないトリフルオロメチル化が可能である。6は1の欠点である反応後のもう1つの生成物であるジベンゾチオフェン(3)(式3)の分離の問題を解決するものである。すなわち, 6を求核剤と反応させたときに生成するジベンゾチオフェン-3-スルホン酸は水洗により容易に取り除くことができる。7~9は長鎖のペルフルオロアルキル基の導入剤である。これらもダイキン化成品販売(株)より市販されている⁵⁾。

文 献

- 1) T. Umemoto, S. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2156 (1993)
- 2) T. Umemoto, S. Ishihara, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3579 (1990)
- 3) T. Umemoto, K. Adachi, *J. Org. Chem.*, **59**, 5692 (1994)
- 4) T. Umemoto, S. Ishihara, K. Adachi, *J. Fluorine Chem.*, **74**, 77 (1995).
- 5) 入手およびカタログ等の問い合わせ先: ダイキン化成品販売株式会社 〒101 東京都千代田区神田東松下町18番地, Fax 03-5256-0163

(平成8年1月16日受理)