

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-325118

(P2005-325118A)

(43) 公開日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int. Cl.⁷

C07D 317/62

F I

C07D 317/62 C S P

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2005-140200 (P2005-140200)	(71) 出願人	504419760 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ フト ミット ベシユレンクテル ハフツ ング ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成17年5月12日 (2005. 5. 12)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102004024011.6	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成16年5月14日 (2004. 5. 14)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ジフルオロベンゾー [1 , 3] - ジオキソール

(57) 【要約】

【課題】 その固有の官能性を介してかかる作用物質分子中に容易に挿入でき、そして簡単かつ効率的な方法で製造できるジフルオロベンゾー - [1 , 3] - ジオキソールを提供する要求があった。

【解決手段】 式 (I) [式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ヨウ素、臭素、塩素又はフッ素を表し、かつ n は 0、1、2 又は 3 を表す] の化合物を提供する。

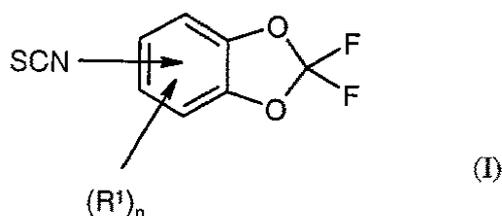
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



10

[式中、

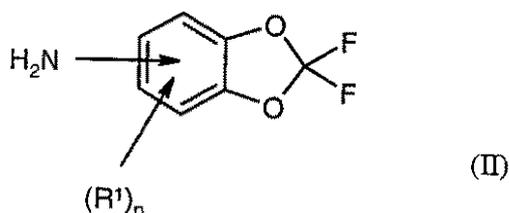
R^1 は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ヨウ素、臭素、塩素又はフッ素を表し、かつ

n は 0、1、2 又は 3 を表す] の化合物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の化合物の製造方法であって、式 (I I)

【化 2】



20

の化合物を相応のイソチオシアネートに変換することを特徴とする方法。

【請求項 3】

医薬品、農業化学薬品又はその中間生成物の製造のための、請求項 1 記載の化合物の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジフルオロベンゾ - [1 , 3] - ジオキソール、その製造方法並びに医薬品及び植物保護剤の製造のためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ジフルオロベンゾ - [1 , 3] - ジオキソールは農業化学的作用物質及び医薬品作用物質での有用な構成成分である、WO 02 / 81453 号の特に実施例 321 を参照のこと。ジフルオロベンゾ - [1 , 3] - ジオキソール構成成分を作用物質分子中に導入しうるためには、5 - プロモ - ジフルオロベンゾ - [1 , 3] - ジオキソールをパラジウム触媒による変換に付すが、工業的な観点から費用がかかり過ぎる。

40

【特許文献 1】WO 02 / 81453 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って、その固有の官能性を介してかかる作用物質分子中に容易に挿入でき、そして簡単かつ効率的な方法で製造できるジフルオロベンゾ - [1 , 3] - ジオキソールを提供す

50

る要求があった。

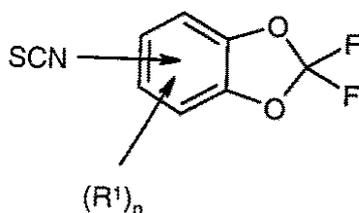
【課題を解決するための手段】

【0004】

そこで、式(I)

【0005】

【化1】



(I)

10

[式中、

R^1 は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -フルオロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ヨウ素、臭素、塩素又はフッ素を表し、かつ

n は 0、1、2 又は 3 を表す] の化合物が見出された。

【0006】

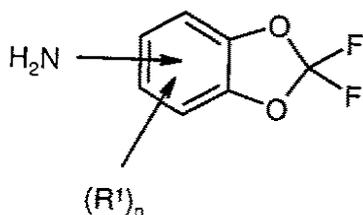
式(I)の化合物は容易にかつW002/81453号から公知のようにそこに記載されるチオキソイミダゾリノンに変換できる。

【0007】

更に式(I)の化合物の製造方法であって、式(II)

【0008】

【化2】



(II)

30

[式中、 R^1 及び n は前記の意味を有する] の化合物を原則的に公知のように相応のイソチアシアネートに変換することを特徴とする方法が見出された。

【0009】

この場合に方法として以下のものが該当する：

チオホスゲン又は別のチオカルバミド酸誘導体、例えばクロロチオカルボニルイミダゾール又はチオカルボニルビスイミダゾールと反応させるか、又は

アルカリ金属含有塩基の存在下に硫化炭素と反応させ、引き続き酸化剤か又はホスゲンもしくは塩化オキサリルと反応させるか、又は

相応のイソニトリル又はイソシアニド二ハロゲン化物を製造し、引き続き硫化させる。

【0010】

チオホスゲンとの反応が特に有利であり、その際、該反応は有利には水性の酸性媒体中で行われる。

【0011】

前記の方法は、その原理からみて文献から十分に知られている。出発化合物として使用される式(II)の化合物は文献から公知であるか、又は文献と同様に製造できる。公知のような不安定で、そして温度に敏感で、かつハロゲン交換されやすいジフルオロベンゾ

50

ジオキソール官能が前記反応によって取るに足らない程度しか攻撃されないことは特に意外であると見なされる。

【0012】

本発明の範囲は、全ての前記の、そして以下に挙げられる一般的に又は有利な範囲で挙げられる基の定義、パラメータ及び説明を互いに含み、またそれぞれの範囲及び有利な範囲の間での任意の組み合わせをも含む。

【0013】

アルキルもしくはアルコキシはそれぞれ無関係に直鎖状、環状の、分枝鎖状又は非分枝鎖状のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、その際、前記基は場合により $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ基によって更に置換されていてよい。

【0014】

$C_1 \sim C_{12}$ - アルキルは、例えばかつ有利にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル及び *n*-ドデシルを表す。

【0015】

$C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシは、例えばかつ有利にはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、シクロヘキソキシ、シクロペントキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、*n*-デコキシ及び *n*-ドデコキシを表す。

【0016】

フルオロアルキルもしくはフルオロアルコキシは、それぞれ無関係に直鎖状、環状の、分枝鎖状又は非分枝鎖状のアルキル基もしくはアルコキシ基であって、それがフッ素原子によって一置換、多置換又は完全に置換されている基を表す。

【0017】

例えば $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルキルはトリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ノナフルオロブチル、ヘプタフルオロイソプロピル、ペルフルオロオクチル及びペルフルオロドデシルを表す。

【0018】

例えば $C_1 \sim C_{12}$ - フルオロアルコキシはトリフルオロメトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、ノナフルオロブトキシ、ヘプタフルオロイソプロポキシ、ペルフルオロオクトキシ及びペルフルオロドデコキシを表す。

【0019】

以下に、式 (I) 及び (II) の化合物の有利な置換型を定義する：

R^1 は特に有利にはメチル、エチル、*n*-プロピル、塩素、フッ素及び臭素を表し、特に有利には塩素又はフッ素を表す。

【0020】

n は有利には 0、1 又は 2 を表し、特に有利には 0 又は 1 を表し、殊に有利には 0 を表す。

【0021】

式 (I) の特に有利な化合物は 5-イソチオシアナト-2, 2-ジフルオロベンゾ-[1, 3]-ジオキソールである。

【0022】

式 (II) の特に有利な化合物は 5-アミノ-2, 2-ジフルオロベンゾ-[1, 3]-ジオキソールである。

【0023】

本発明による式 (I) の化合物は、特に医薬品、農業化学薬品又はその中間体の製造のために適当である。有利には、式 (I) の化合物はチオキソイミダゾリノンの製造のために、特に WO 02 / 81453 号に記載の製造のために使用できる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0024】

実施例1:

5 - イソチオシアナト - 2 , 2 - ジフルオロベンゾ [1 , 3] ジオキソールの製造:

34.6 g の 5 - アミノ - 2 , 2 - ジフルオロベンゾジオキソールを、350 ml の水中の 90 ml の濃塩酸の溶液に滴加する。それを引き続き 30 分間攪拌し、次いで迅速に 27 g のチオホスゲンを添加する。引き続き生じた温度で 3 時間攪拌し、ほぼ無色の懸濁液と 150 ml のジクロロメタンとを混合し、そしてジクロロメタンを除去する。粗生成物を 45 ミリバールで蒸留する。それにより 28 g (= 理論値の 89%) が無色乃至帯黄色の液体として得られる。

10

【0025】

沸点: 136 / 45 ミリバール

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3): 6.96 (m, 2H)、7.02 (m, 1H)

フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 アクセル プレシュケ

ドイツ連邦共和国 ケルン イム トゥルナー フェルト 4 1

(72)発明者 アルブレヒト マーホルト

ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン カール - デュイスベルク - シュトラッセ 3 2 9