

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7623314号  
(P7623314)

(45)発行日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(24)登録日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	41/22 (2006.01)	C 0 7 C	41/22
C 0 7 C	17/35 (2006.01)	C 0 7 C	17/35
C 0 7 C	22/08 (2006.01)	C 0 7 C	22/08
C 0 7 C	43/225 (2006.01)	C 0 7 C	43/225 A
C 0 7 C	231/14 (2006.01)	C 0 7 C	231/14
請求項の数 10 (全29頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-46201(P2022-46201)	(73)特許権者	000002853
(22)出願日	令和4年3月23日(2022.3.23)		ダイキン工業株式会社
(65)公開番号	特開2022-151785(P2022-151785 A)		大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
			大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(43)公開日	令和4年10月7日(2022.10.7)	(74)代理人	110000796
審査請求日	令和4年3月23日(2022.3.23)		弁理士法人三枝国際特許事務所
審判番号	不服2023-6284(P2023-6284/J1)	(72)発明者	白井 淳
審判請求日	令和5年4月17日(2023.4.17)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(31)優先権主張番号	特願2021-52607(P2021-52607)		ダイキン工業株式会社内
(32)優先日	令和3年3月26日(2021.3.26)	(72)発明者	黒木 克親
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
			ダイキン工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2021-100225(P2021-100225)	(72)発明者	江藤 友亮
(32)優先日	令和3年6月16日(2021.6.16)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(33)優先権主張国・地域又は機関			ダイキン工業株式会社内
最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 有機フッ素化合物の製造方法

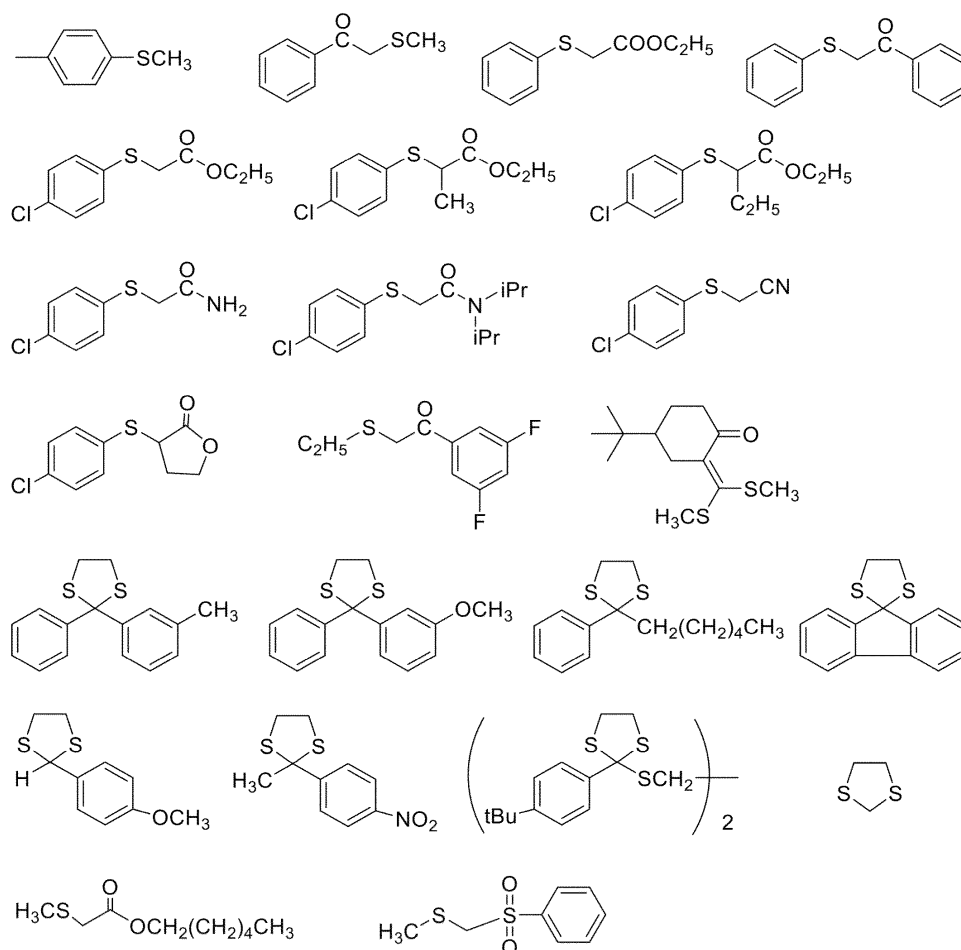
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機フッ素化合物（ $p^f$ ）の製造方法であって、  
[A] 有機硫黄化合物（ $s^s$ ）をフッ素化剤によりフッ素化して、有機フッ素化合物（ $p^f$ ）を含有する組成物（ ）を得る反応工程A；及び  
[B] 40 以上の温度で、前記組成物（ ）に求核試薬を反応させる後処理工程Bを含み、  
前記有機硫黄化合物（ $s^s$ ）はスルフィド化合物又はチオカルボニル化合物であり、  
前記フッ素化剤が、酸化剤、及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤であり、  
前記酸化剤が、 $IF_5$ 、及び三フッ化臭素からなる群より選択される少なくとも1種を含有する酸化剤であり、  
前記求核試薬は、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、及びチオ硫酸カリウムからなる群より選択される少なくとも1種であり、  
前記スルフィド化合物は、メチルエチルスルフィド、メチルベンジルスルフィド、2-フェニルチオ酢酸エステル、2-フェニルチオアセトフェノン、 $C_6H_5-CO-CH_2SCH_3$ 、ビス（メチルチオ）メチルベンゼン、2-オクチル-1,3-ジチアン、2-フェニル-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン、トリス（エチルチオ）ヘキサン、4-トリス（メチルチオ）トルエン、2,2-ジフェニル-1,3-ジチオラン、4'-(ジフルオロ（メチルチオ）メトキシ)-4-ペンチルピシクロヘキシル、及び次に示す化合物からなる群より

選択される少なくとも 1 種であり、

【化 1】



10

20

前記チオカルボニル化合物は、チオベンゾフェノン、ジチオ炭酸O-デシルS-メチル、ジチオ炭酸O-(4'-ペンチル-[1,1'-ビ(シクロヘキサン)]-4-イル)S-メチル、N-ブチル-N-(メチルチオ(チオカルボニル))プロパンアミド、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)4-クロロ-2,6-ジフルオロベンゾチオエート、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)2',3,5-トリフルオロ-4''-プロピル-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-カルボチオエート、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)2',3,5-トリフルオロ-4''-ペンチル-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-カルボチオエート、ジチオ炭酸O-(4-イソプロピルフェニル)S-メチル、ジチオ炭酸O-(4-プロモフェニル)S-メチル、4-(((メチルチオ)カルボノチオイル)オキシ)安息香酸エチル、ジチオ炭酸O-(3-フェニルプロピル)S-メチル、シクロヘキサンカルボチオ酸O-メチル、1-ピペリジンカルボチオ酸O-プロピル、ジチオ安息香酸メチル、チオ安息香酸O-フェニル、N,N-ジメチルフェニルチオアミド、3-キノリンジチオカルボン酸エチル、トリフルオロメタンカルボチオイルナフタレン、N-メチル-N-フェニルトリフルオロメタンチオアミド、N-ベンジル-N-フェニルヘプタフルオロプロパンチオアミド、及び3,5-ジフルオロ-4'-プロピルピフェニル-4-カルボチオ酸 3,4,5-トリフルオロフェニルエステルからなる群より選択される少なくとも 1 種である、

30

40

製造方法。

【請求項 2】

前記後処理工程 B の前記反応は、水の存在下で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フッ素化剤が、 $\text{IF}_5$ 、フッ化物イオン、及びアミンを含有するフッ素化剤である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

50

前記フッ素化剤が、三フッ化臭素及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記後処理工程 B の温度が、50 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記後処理工程 B の時間が、0.5 時間以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記後処理工程 B が、10 [g / 100 g - 水 (20)] 以上の水への溶解度を有する有機溶媒 WS 中で実施される、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

10

【請求項 8】

前記後処理工程 B が、  
前記有機溶媒 WS、及び水への溶解度が 10 [g / 100 g - 水 (20)] 未満である有機溶媒 WP を含有する混合溶媒中で実施され、並びに  
前記有機溶媒 WS の質量は、前記有機溶媒 WP の質量の 0.1 [g / g] 以上である、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

さらに、

(1) 前記組成物 ( ) に求核試薬を反応させて得られる反応液又は

20

(2) 当該反応液を分液して得られる有機相

に対して、晶析処理、吸着処理、及び蒸留処理からなる群より選択される少なくとも 1 つの処理を実施する請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記吸着処理に用いられる吸着剤がシリカ又はアルミナである請求項 9 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、有機フッ素化合物の製造方法等に関する。

【背景技術】

30

【0002】

硫黄原子を含む有機化合物に IF<sub>5</sub>等のフッ素化剤を適用して有機フッ素化合物を生成する方法が知られていた(特許文献 1 及び 2)。これらの方法では、所望の有機フッ素化合物が生成するとともに、硫黄原子を含む有機化合物(換言すると原料化合物)から発生する含硫黄物質も副生していた。

【0003】

この含硫黄物質を除去して有機フッ素化合物(特に IF<sub>5</sub>を含有するフッ素化剤の使用により生成した有機フッ素化合物)を精製するための方法としてアルカリ処理法が知られていた。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 01 / 96263 号

【文献】国際公開第 2015 / 141811 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来のアルカリ処理法では含硫黄物質量が低減されるものの、より低減することが望まれていた。本開示は、含硫黄物質を高度に除去できる、有機フッ素化合物の製造方法の提供、又は含硫黄物質の含有量が低い、有機フッ素化合物含有組成物の提供を目的とする。

50

## 【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本開示は、次の態様を包含する。

項 1 .

有機フッ素化合物 ( p <sup>f</sup> ) の製造方法であって、[ A ] 有機硫黄化合物 ( s <sup>s</sup> ) をフッ素化剤によりフッ素化して、有機フッ素化合物 ( p <sup>f</sup> ) を含有する組成物 ( ) を得る反応工程 A ; 及び

[ B ] 4 0 以上の温度で、前記組成物 ( ) に求核試薬を反応させる後処理工程 B を含む、製造方法。

項 2 .

前記後処理工程 B の前記反応は、水の存在下で実施される、項 1 に記載の方法。

項 3 .

前記フッ素化剤が、フッ化物イオンを含有するフッ素化剤である、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 4 .

前記フッ素化剤が、酸化剤、及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤である、項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 5 .

前記酸化剤が、ハロゲン系酸化剤及びアンモニウム塩系酸化剤からなる群より選択される少なくとも 1 種である、項 4 に記載の製造方法。

項 6 .

前記酸化剤が、I F <sub>5</sub>、三フッ化臭素、式 ( 3 a ) :

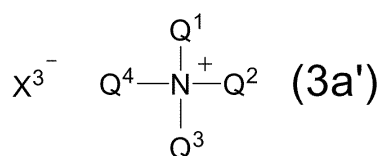
[ 式中、

X <sup>2</sup> はハロゲン原子であり、Z はハロゲン原子又は N Z <sup>1</sup> Z <sup>2</sup> であり、Z <sup>1</sup> 及び Z <sup>2</sup> は、それぞれ独立して有機基である、又は、Z <sup>1</sup> 及び Z <sup>2</sup> は互いに結合して環を形成している。]

で表される化合物、及び

式 ( 3 a ' ) :

【化 1 】



[ 式中、

X <sup>3</sup> はハロゲン原子、C l O <sub>4</sub>、又は N O <sub>3</sub> であり、Q <sup>1</sup> ~ Q <sup>4</sup> は、それぞれ独立して H 又は有機基であり、Q <sup>1</sup> ~ Q <sup>4</sup> の任意の 2 個は互いに結合して環を形成していてもよい。]

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有する酸化剤である、項 4 又は 5 に記載の製造方法。

項 7 .

前記 X <sup>2</sup> は、ヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子であり、前記 Z は、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子又は N Z <sup>1</sup> Z <sup>2</sup> であり、前記 X <sup>3</sup> は、C l O <sub>4</sub> 又は N O <sub>3</sub> である、

項 6 に記載の製造方法。

項 8 .

前記フッ素化剤が、I F <sub>5</sub>、フッ化物イオン、及びアミンを含有するフッ素化剤である、

10

20

30

40

50

項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 9 .

前記フッ素化剤が、三フッ化臭素及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤である、項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 10 .

前記求核試薬が、アニオン源化合物である、項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 11 .

前記アニオン源化合物が、カルボアニオン源化合物、ハロゲンイオン源化合物、及び塩基性化合物から選択される 1 種以上である、項 10 に記載の製造方法。

項 12 .

前記塩基性化合物が、無機塩基である、項 11 に記載の製造方法。

項 13 .

前記塩基性化合物が、式： $M_m X_n$

[ 式中、

M は、カチオンであり、

X は、OH、CN 又は  $CO_3$  であり、

m は、X の価数であり、及び

n は、M の価数である。]

で表される化合物である、項 11 に記載の製造方法。

項 14 .

前記 M は、金属カチオン、又は置換されていてもよいアンモニウムである、項 13 に記載の製造方法。

項 15 .

前記 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は第 4 級アンモニウムである、項 13 に記載の製造方法。

項 16 .

前記塩基性化合物が、KOH、及び NaOH から選択される 1 種又は 2 種である、項 11 ～ 15 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 17 .

前記後処理工程 B の温度が、50 以上である、項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 18 .

前記後処理工程 B の時間が、0.5 時間以上である、項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 19 .

前記後処理工程 B が、10 [ g / 100 g - 水 ( 20 ) ] 以上の水への溶解度を有する有機溶媒 WS 中で実施される、項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 20 .

前記後処理工程 B が、

前記有機溶媒 WS、及び水への溶解度が 10 [ g / 100 g - 水 ( 20 ) ] 未満である有機溶媒 WP を含有する混合溶媒中で実施され、並びに

前記有機溶媒 WS の質量は、前記有機溶媒 WP の質量の 0.1 [ g / g ] 以上である、項 19 に記載の製造方法。

項 21 .

さらに、

( 1 ) 前記組成物 ( ) に求核試薬を反応させて得られる反応液又は

( 2 ) 当該反応液を分液して得られる有機相

に対して、晶析処理、吸着処理、及び蒸留処理からなる群より選択される少なくとも 1 つの処理を実施する項 1 ～ 20 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 22 .

10

20

30

40

50

前記吸着処理に用いられる吸着剤がシリカ又はアルミナである項 2 2 記載の製造方法。

項 2 3 .

有機フッ素化合物 (  $p^f$  ) 及び含硫黄物質 (  $b^s$  ) ( 但し、当該含硫黄物質 (  $b^s$  ) からは前記有機フッ素化合物 (  $p^f$  ) は除かれる。 ) を含有し、及び  
前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量が、イオウ量として 1 0 0 0 0 質量 p p m 以下である、  
組成物 ( ) 。

項 2 4 .

前記有機フッ素化合物 (  $p^f$  ) の含有量が 8 0 質量 % 以上である、項 2 3 に記載の組成物 ( ) 。

項 2 5 .

前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量のイオウ量としての、前記有機フッ素化合物 (  $p^f$  ) の含有量に対する質量比が、 1 / 1 0 以下である、項 2 3 又は 2 4 に記載の組成物 ( ) 。

項 2 6 .

前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量が、イオウ量として 7 0 0 0 質量 p p m 以下である、項 2 3 ~ 2 5 のいずれか一項に記載の組成物 ( ) 。

項 2 7 .

前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量が、イオウ量として 6 0 0 0 質量 p p m 以下である、項 2 3 ~ 2 6 のいずれか一項に記載の組成物 ( ) 。

項 2 8 .

前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量が、イオウ量として 0 . 0 1 質量 p p m 以上である、項 2 3 ~ 2 7 のいずれか一項に記載の組成物 ( ) 。

項 2 9 .

前記含硫黄物質 (  $b^s$  ) の含有量が、イオウ量として 0 . 1 質量 p p m 以上である、項 2 3 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の組成物 ( ) 。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本開示によれば、含硫黄物質を高度に除去できる、有機フッ素化合物の製造方法が提供される。また、本開示によれば、含硫黄物質の含有量が低い、有機フッ素化合物含有組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

本開示の前記概要は、本開示の各々の開示された実施形態または全ての実装を記述することを意図するものではない。

本開示の後記説明は、実例の実施形態をより具体的に例示する。

本開示のいくつかの箇所では、例示を通してガイダンスが提供され、及びこの例示は、様々な組み合わせにおいて使用できる。

それぞれの場合において、例示の群は、非排他的な、及び代表的な群として機能できる。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられる。

【 0 0 0 9 】

用語

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿い、本開示が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、特に断りのない限り、室温で実施され得る。本明細書中、室温は、 1 0 ~ 4 0 の範囲内の温度を意味することができる。

本明細書中、表記「 C n - C m 」 ( ここで、 n、及び m は、それぞれ、数である。 ) は、当業者が通常理解する通り、炭素数が n 以上、且つ m 以下であることを表す。

【 0 0 1 0 】

10

20

30

40

50

本明細書中、「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

#### 【0011】

本明細書中、「有機基」とは、有機化合物から1個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」としては、例えば、

- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基
- 1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

シアノ基、

アルデヒド基、

RO -、

RCO -、

RCOO -、

RSO<sub>2</sub> -、

ROCO -、及び

ROSO<sub>2</sub> -

(これらの式中、Rは、独立して、

- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は
- 1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である)

が挙げられる。

#### 【0012】

本明細書中、「アルキル基」は、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基、又は環状のアルキル基(例えばシクロアルキル基)であることができる。

本明細書中、「アルキル基」は、例えば、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、又はC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>アルキル基であることができる。

本明細書中、「アルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(n - プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基(n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基)、ペンチル基、及びヘキシル基等の、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

本明細書中、「アルキル基」としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の、環状のアルキル基又はシクロアルキル基(例：C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキル基)が挙げられる。

#### 【0013】

本明細書中、「アルケニル基」は、例えば、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アルケニル基等であることができる。

本明細書中、「アルケニル基」としては、例えば、ビニル基、アリル基、3 - ブテニル基、1 - プロペン - 1 - イル基、2 - プロペン - 1 - イル基、イソプロペニル基、2 - ブテン - 1 - イル基、4 - ペンテン - 1 - イル基、及び5 - ヘキセン - 1 - イル基等の、直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

本明細書中、「アルケニル基」としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基等の、環状のアルケニル基又はシクロアルケニル基（例：C 3 - C 8 シクロアルケニル基）が挙げられる。

【0014】

本明細書中、「アルキニル基」は、例えば、C 2 - C 10 アルキニル基であることができる。

本明細書中、「アルキニル基」としては、例えば、エチニル、1 - プロピン - 1 - イル、2 - プロピン - 1 - イル、4 - ペンチン - 1 - イル、及び5 - ヘキシン - 1 - イル等の、直鎖状又は分岐鎖状のアルキニル基が挙げられる。

【0015】

本明細書中、「アリール基」は、例えば、単環性、2環性、3環性、又は4環性であることができる。

本明細書中、「アリール基」は、例えば、C 6 - C 18 アリール基、C 6 - C 16 アリール基、C 6 - C 14 アリール基、C 6 - C 12 アリール基等であることができる。

本明細書中、「アリール基」としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、2 - ビフェニル基、3 - ビフェニル基、4 - ビフェニル基、2 - アンスリル基等が挙げられる。

【0016】

本明細書中、「アリールオキシ基」は、アリール基に酸素原子が結合した基（アリール基 - O - ）であることができる。

本明細書中、「アリールオキシ基」は、例えば、C 6 - C 18 アリールオキシ基、C 6 - C 16 アリールオキシ基、C 6 - C 14 アリールオキシ基、C 6 - C 12 アリールオキシ基等であることができる。

本明細書中、「アリールオキシ基」としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0017】

本明細書中、「アラルキル基」は、例えば、C 7 - C 19 アラルキル基、C 7 - C 17 アラルキル基、C 7 - C 15 アラルキル基、C 7 - C 13 アラルキル基、C 7 - C 10 アラルキル基等であることができる。

本明細書中、「アラルキル基」としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基、1 - フェニルエチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、2, 2 - ジフェニルエチル基、3 - フェニルプロピル基、4 - フェニルブチル基、5 - フェニルペンチル基、2 - ビフェニルメチル基、3 - ビフェニルメチル基、4 - ビフェニルメチル基等が挙げられる。

【0018】

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、単環性、2環性、3環性、又は4環性であることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、環構成原子として、炭素原子に加えて酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選ばれる1 ~ 4個のヘテロ原子を含有する非芳香族複素環基であることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、飽和、又は不飽和であることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、テトラヒドロフリル基、オキサゾリジニル基、イミダゾリニル基、アジリジニル基、アゼチジニル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アゼパニル基、アゾカニル基、ピペラジニル基、ジアゼピニル基、ジアゾカニル基、テトラヒドロピラニル基、モルホリニル基、チオモルホリニル基、2 - オキサゾリジニル基、ジヒドロフリル基、ジヒドロピラニル基、及びジヒドロキノリル基等を包含できる。

【0019】

本明細書中、「ヘテロアリール基」は、例えば、単環性芳香族複素環基（例：5又は6員の単環性芳香族複素環基）、及び芳香族縮合複素環基（例：5 ~ 18員の芳香族縮合複

10

20

30

40

50



素環基)を包含できる。

【0020】

本明細書中、「5又は6員の単環性芳香族複素環基」は、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサゾリル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等を包含できる。

【0021】

本明細書中、「5～18員の芳香族縮合複素環基」は、例えば、イソインドリル基、インドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、1,2-ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、1,2-ベンゾイソチアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソキノリル基、キノリル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ピラゾロ[1,5-a]ピリジル基、イミダゾ[1,2-a]ピリジル基等を包含できる。

【0022】

本明細書中、「RO-」は、アルコキシ基、アリーールオキシ基(例:フェノキシ基、ナフトキシ基等のC6-C18アリーールオキシ基)、及びアラルキルオキシ基(例:ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC7-C19アラルキルオキシ基)を包含できる。

【0023】

本明細書中、「アルコキシ基」は、アルキル基に酸素原子が結合した基(アルキル-O-)であることができる。

本明細書中、「アルコキシ基」は、例えば、C1-C20アルコキシ基、C1-C12アルコキシ基、C1-C6アルコキシ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C3アルコキシ基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、C3-C8シクロアルコキシ基、C3-C7シクロアルコキシ基、C4-C7シクロアルキル基等の環状のアルコキシ基であることができる。

本明細書中、「アルコキシ基」としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(n-プロポキシ基、イソプロポキシ基)、ブトキシ基(n-ブトキシ基、イソトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基)、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等の環状のアルコキシ基が挙げられる。

【0024】

本明細書中、「RCO-」は、例えば、アルキルカルボニル基(例:アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等の(C1-C10アルキル)カルボニル基)、アリーールカルボニル基(例:ベンゾイル基、ナフトイル基等の(C6-C18アリーール)カルボニル基)、及びアラルキルカルボニル基(例:ベンジルカルボニル基、フェネチルカルボニル基等の(C7-C19アラルキル)カルボニル基)を包含できる。

【0025】

本明細書中、「RCOO-」は、例えば、アルキルカルボニルオキシ基(例:アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等の(C1-C10アルキル)カルボニルオキシ基)、アリーールカルボニルオキシ基(例:ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の(C6-C18アリーール)カルボニルオキシ基)、及びアラルキルカルボニルオキシ基(例:ベンジルカルボニルオキシ基、フェネチルカルボニルオキシ基等の(C7-C19アラルキル)カルボニルオキシ基)を包含できる。

【0026】

本明細書中、「RSO<sub>2</sub>-」は、例えば、アルキルスルホニル基(例:メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等のC1-C10アルキルスルホニル基)、アリーールスルホニル基(例:フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のC6-C18アリーールスルホニル基)、及びアラルキルスルホニル基(例:ベンジルスルホニル基、フェネチルスルホニル基等のC7-C19アラルキルスルホニル基)を包含でき

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 2 7 】

本明細書中、「 $\text{ROCO-}$ 」は、例えば、アルコキシカルボニル基（例：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等の（ $\text{C1-C10}$ アルコキシ）カルボニル基）、アリーロキシカルボニル基（例：フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等の（ $\text{C6-C18}$ アリーロキシ）カルボニル基）、及びアラルキルオキシカルボニル基（例：ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基等の（ $\text{C7-C19}$ アラルキルオキシ）カルボニル基）を包含できる。

【 0 0 2 8 】

本明細書中、「 $\text{ROSO}_2-$ 」は、例えば、アルコキシスルホニル基（例：メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基等の $\text{C1-C10}$ アルコキシスルホニル基）、アリーロキシスルホニル基（例：フェノキシスルホニル基、ナフトキシスルホニル基等の $\text{C6-C18}$ アリーロキシスルホニル基）、及びアラルキルオキシスルホニル基（例：ベンジルオキシスルホニル基、フェネチルオキシスルホニル基等の $\text{C7-C19}$ アラルキルオキシスルホニル基）を包含できる。

【 0 0 2 9 】

本明細書中、

- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアリール基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基」、及び
- 「1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基」

における「置換基」の例は、それぞれ、ハロ基、ニトロ基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルフェナモイル基、 $\text{RO-}$ 、 $\text{RCO-}$ 、 $\text{RCOO-}$ 、 $\text{RSO}_2-$ 、 $\text{ROCO-}$ 、及び $\text{ROSO}_2-$ （これらの式中、 $\text{R}$ は、前記と同意義である。）を包含できる。

当該置換基のうち、「ハロ基」の例は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、及びヨード基を包含できる。

当該置換基の数は、1個から置換可能な最大個数の範囲内（例：1個、2個、3個、4個、5個、6個）であることができる。

【 0 0 3 0 】

本明細書中、「ヘテロシクロアルキル基」としては、例えば、シクロアルキル基の環状構造を形成する1個若しくはそれ以上の炭素原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などで置換されたものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

本明細書中、「モノアルキルアミノ基」は、例えば、 $\text{C1-C6}$ アルキル基でモノ置換されたアミノ基などであることができる。

【 0 0 3 2 】

本明細書中、「ジアルキルアミノ基」は、例えば、同一又は異なる $\text{C1-C6}$ アルキル基でジ置換されたアミノ基などであることができる。

ジアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ- $n$ -プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルペンチルアミノ基、メチルヘキシルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、エチルブチルアミノ基、エチルペンチルアミノ基、エチルヘキシルアミノ基、プロピルブチルアミノ基、プロピルペンチルアミノ基、プロピルヘキシルアミノ基、ブチルペンチルアミノ基、ブチルヘキシルアミノ基、ペンチルヘキシルアミノ基等の $\text{C1-C6}$ アルキル基でジ置換されたアミノ基などが挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

本明細書中、「アシルアミノ基」としては、ホルミルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、n - ブチリルアミノ基などの炭素数 1 ~ 8 のアシルアミノ基（例；ホルミルアミノ基、アルカノイルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基）が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

本明細書中、「アルキルチオ基」としては、- S - ( C 1 - C 6 アルキル基 ) などが挙げられる ( C 1 - C 6 アルキル基は、前記に同じ。 ) 。

## 【 0 0 3 5 】

本明細書中、「複素環基」としては、例えば、ピペリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、トリアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、インドリル基、ピラゾリル基、ピリダジニル基、シノリニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、ピラジニル基、ピリジル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、テトラゾリル基等の、5 ~ 10 員の、単環式、又は 2 環式の、窒素、酸素、及び硫黄から選択される 1 個以上のヘテロ原子を環構成原子として有する複素環基が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

複素環基のうち、「芳香族複素環基」としては、フリル、チエニル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピロリル、トリアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、インドリル、ピラゾリル、ピリダジニル、シノリニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリル、ピラジニル、ピリジル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、テトラゾリル等の、5 ~ 10 員の、単環式、又は 2 環式の、窒素、酸素、及び硫黄から選択される 1 個以上のヘテロ原子を環構成原子として有するヘテロアリール基が挙げられる。

## 【 0 0 3 7 】

本明細書中、「アシル基」としては、ホルミル基；アセチル基、プロピオニル基、n - ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基などの直鎖又は分枝を有する炭素数 2 ~ 6 のアルカノイル基；ベンゾイル基等の炭素数 7 ~ 15 のアリールカルボニル基が挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

本明細書中、「アルキルスルフィニル基」、「アラルキルスルフィニル基」、「アリールスルフィニル基」、「シクロアルキルスルフィニル基」、「ヘテロシクロアルキルスルフィニル基」、及び「複素環基の結合したスルフィニル基」のアルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、及び複素環基としては前記のものが例示される。

## 【 0 0 3 9 】

本明細書中、「アルキルスルホニル基」、「アラルキルスルホニル基」、「アリールスルホニル基」、「シクロアルキルスルホニル基」、「ヘテロシクロアルキルスルホニル基」、及び「複素環基の結合したスルホニル基」のアルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、及び複素環基としては前記のものが例示される。

## 【 0 0 4 0 】

本明細書中、「エステル基」としては、例えば、アシル - O - 基、及びアルコキシ - C O - 基が挙げられる。ここで、「アシル」、及び「アルコキシ」としては、前記の「アシル基」、及び「アルコキシ基」が挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

本明細書中、「1 個以上の置換基を有するアルキル基」、「1 個以上の置換基を有するアルコキシ基」、「1 個以上の置換基を有するアルケニル基」などの置換基を有する基における置換基の数は、例えば、1 ~ 置換可能な最大の個数、1 ~ 10 個、1 ~ 8 個、1 ~

10

20

30

40

50

6 個、1 ~ 5 個とでき、好ましくは 1 ~ 3 個であることができる。置換基は、後述のフッ素化剤によるフッ素化反応において不活性な置換基であれば特に限定はない。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 1 - C 6 アルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、C 1 - C 6 アルキル - カルボニルオキシ基（例、アセトキシ）、C 1 - C 6 アルコキシ - カルボニル基（例、イソプロピルオキシカルボニル）、C 3 - C 6 シクロアルキル基（例、シクロヘキシル）などが挙げられる。ハロゲンを有するアルキル基としては、アルキル基の水素の一部又は全てがフッ素原子に置換したものが挙げられる。

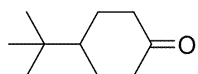
#### 【0042】

本明細書中、「1 個以上の置換基を有するアラルキル基」、「1 個以上の置換基を有するアリール基」、「1 個以上の置換基を有するアリールオキシ基」、「1 個以上の置換基を有するシクロアルキル基」、「1 個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキル基」、「1 個以上の置換基を有する複素環基」、「1 個以上の置換基を有するモノアルキルアミノ基」、「1 個以上の置換基を有するジアルキルアミノ基」、「1 個以上の置換基を有するアシルアミノ基」、「1 個以上の置換基を有するアルキルスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有するアラルキルスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有するアリールスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有するシクロアルキルスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキルスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有する複素環基の結合したスルフィニル基」、「1 個以上の置換基を有するアルキルスルホニル基」、「1 個以上の置換基を有するアラルキルスルホニル基」、「1 個以上の置換基を有するアリールスルホニル基」、「1 個以上の置換基を有するシクロアルキルスルホニル基」、「1 個以上の置換基を有するヘテロシクロアルキルスルホニル基」、「1 個以上の置換基を有する複素環基の結合したスルホニル基」などにおける置換基の数は、1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個が挙げられる。置換基は、後述のフッ素化剤によるフッ素化反応において不活性な置換基であれば特に限定はない。置換基としては、例えば、C 1 - C 6 アルキル基、ハロゲン原子、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 1 - C 6 アルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、オキソ基（= O）、1 ~ 3 個（例；1 個又は 2 個）の C 1 - C 10 アルキル基（例；C 1 - C 6 アルキル基）で置換されてもよいシクロアルキル基（例；シクロヘキシル基）で置換されてもよいシクロヘキシル基）、1 ~ 3 個（例；1 個又は 2 個）の置換基（例；アルキル基（例；C 1 - C 10 アルキル基又は C 1 - C 6 アルキル基）、ハロゲン原子（例；フッ素原子又は塩素原子）など）で置換されてもよいフェニル基、1 ~ 3 個（例；1 個又は 2 個）の置換基（例；アルキル基（例；C 1 - C 10 アルキル基又は C 1 - C 6 アルキル基）、ハロゲン原子（例；フッ素原子又は塩素原子）など）で置換されてもよいピフェニル基などが挙げられる。

#### 【0043】

本明細書中、「1 個以上の置換基を有する脂肪族 4 ~ 7 員環」における置換基の数は、1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個が挙げられる。置換基は、後述のフッ素化剤によるフッ素化反応において不活性な置換基であれば特に限定はない。置換基としては、C 1 - C 6 アルキル基、ハロゲン原子、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 1 - C 6 アルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、カルボキシエステルなどが挙げられる。また、次式で表される化合物も置換基を有する脂肪族の 4 ~ 7 員環に含まれる。

#### 【化 2】



#### 【0044】

本明細書中、「1 個以上の置換基を有するアシル基」における置換基の数は、1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個が挙げられる。置換基は、後述のフッ素化剤によるフッ素化反応において不活性な置換基であれば特に限定はない。置換基としては、クロロアセチル基、ブ

ロモアセチル基、ジクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等のハロゲン原子置換アセチル基、メトキシアセチル基、エトキシアセチル基等のアルコキシ置換アセチル基、メチルチオアセチル基等のアルキルチオ置換アセチル基、フェノキシアセチル基、フェニルチオアセチル基、2-クロロベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、4-クロロベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-*t*-ブチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、4-ニトロベンゾイル基等の置換ベンゾイル基などが挙げられる。

【0045】

#### 有機フッ素化合物の製造方法

一実施態様において、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の製造方法は、

[A] 有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) をフッ素化剤によりフッ素化して、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を含有する組成物 ( ) を得る反応工程 A ; 及び

[B] 40 以上の温度で、前記組成物 ( ) に求核試薬を反応させる後処理工程 B を含む。

【0046】

#### 反応工程 A

組成物 ( ) は、フッ素化剤によって有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) から生成し、及び有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) に対応する、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を含有する限り特に制限されない。組成物 ( ) は、例えば、不純物としての含硫黄物質 ( $b^s$ ) を含有する、有機フッ素化合物の粗体であることができる。なお、含硫黄物質 ( $b^s$ ) からは有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) は除かれる。

【0047】

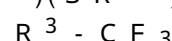
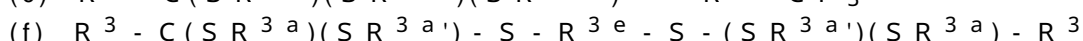
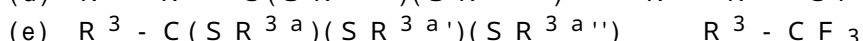
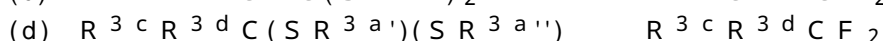
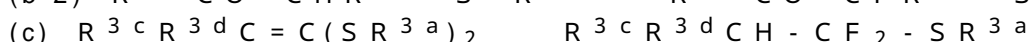
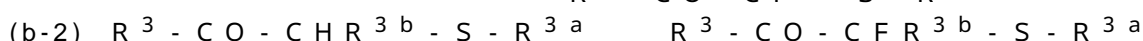
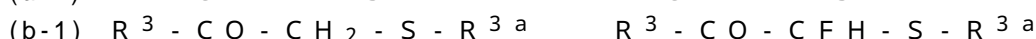
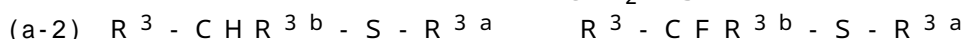
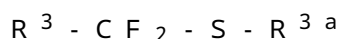
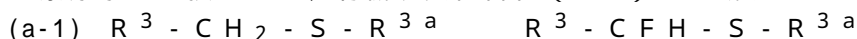
以下に、本開示の製造方法におけるフッ素化を例示する。これにより、本開示の製造方法によって得られる有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) もまた例示される。

【0048】

有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) は、例えばスルフィド化合物 (チオエーテル化合物)、チオカルボニル化合物等を包含する。

【0049】

スルフィド化合物 (ジチオアセタール、ジチオケタールを包含する) は、例えば、S 原子の隣のメチレンの水素原子の 1 個又は 2 個がフッ素原子に置換されて、又は S 原子がフッ素原子で置換されて、有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) を生成する：



【0050】

[式中、

$R^{3a}$ 、 $R^{3a'}$ 、及び  $R^{3a''}$  は、同一又は異なって、1 個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリール基、1 個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1 個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有してもよい複素環基を示すか、或いは  $R^{3a}$  と  $R^{3a'}$  が一緒になって、1 個以上の置換基を有してもよい脂肪族 4 ~ 7 員環を示す。

$R^3$ 、及び  $R^{3b}$  は、同一又は異なって、1 個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリール基、1 個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1 個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよい複素環基、1 個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1 個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、1 個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1 個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、1 個以上の置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキルスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよい複素環基の結合したスルフィニル基、1 個以上の置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキルスルホニル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリールスルホニル基、1 個以上の置換基を有してもよいシクロアルキルスルホニル基、1 個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキルスルホニル基、又は 1 個以上の置換基を有してもよい複素環基の結合したスルホニル基を示すか、或いは、 $R^3$  及び  $R^{3b}$  は、これらが結合する炭素原子と共に、ヘテロ原子を介し、又は介することなく互いに結合して 4 ~ 8 員環を形成してもよい（該環は、ハロゲン原子、オキシ基、1 個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリール基、1 個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、シアノ基、及びアミノ基からなる群より選択される 1 個以上の置換基で置換されていてもよい。）。

$R^{3c}$ 、及び  $R^{3d}$  は、同一又は異なって、水素原子、1 個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリール基、1 個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1 個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよい複素環基、1 個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1 個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、1 個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1 個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、又はアシルアミノ基を示すか、或いは  $R^{3c}$  と  $R^{3d}$  は、これらが隣接する炭素原子と共に、互いに結合して、飽和又は不飽和の 1 個以上の置換基を有する脂肪族 4 ~ 7 員環を形成していてもよい（該環は、ハロゲン原子、オキシ基、1 個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1 個以上の置換基を有してもよいアリール基、1 個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、シアノ基、及びアミノ基からなる群より選択される 1 個以上の置換基で置換されていてもよい。）。 $R^{3e}$  は、アルキレン基又はアリーレン基を示す。]

#### 【0051】

スルフィド化合物としては、メチルエチルスルフィド、メチルベンジルスルフィド、2 - フェニルチオ酢酸エステル、2 - フェニルチオアセトフェノン、 $C_6H_5 - CO - CH_2SCH_3$ 、ビス（メチルチオ）メチルベンゼン、2 - オクチル - 1, 3 - ジチアン、2 - フェニル - 2 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジチオラン、トリス（エチルチオ）ヘキサ

#### 【0052】

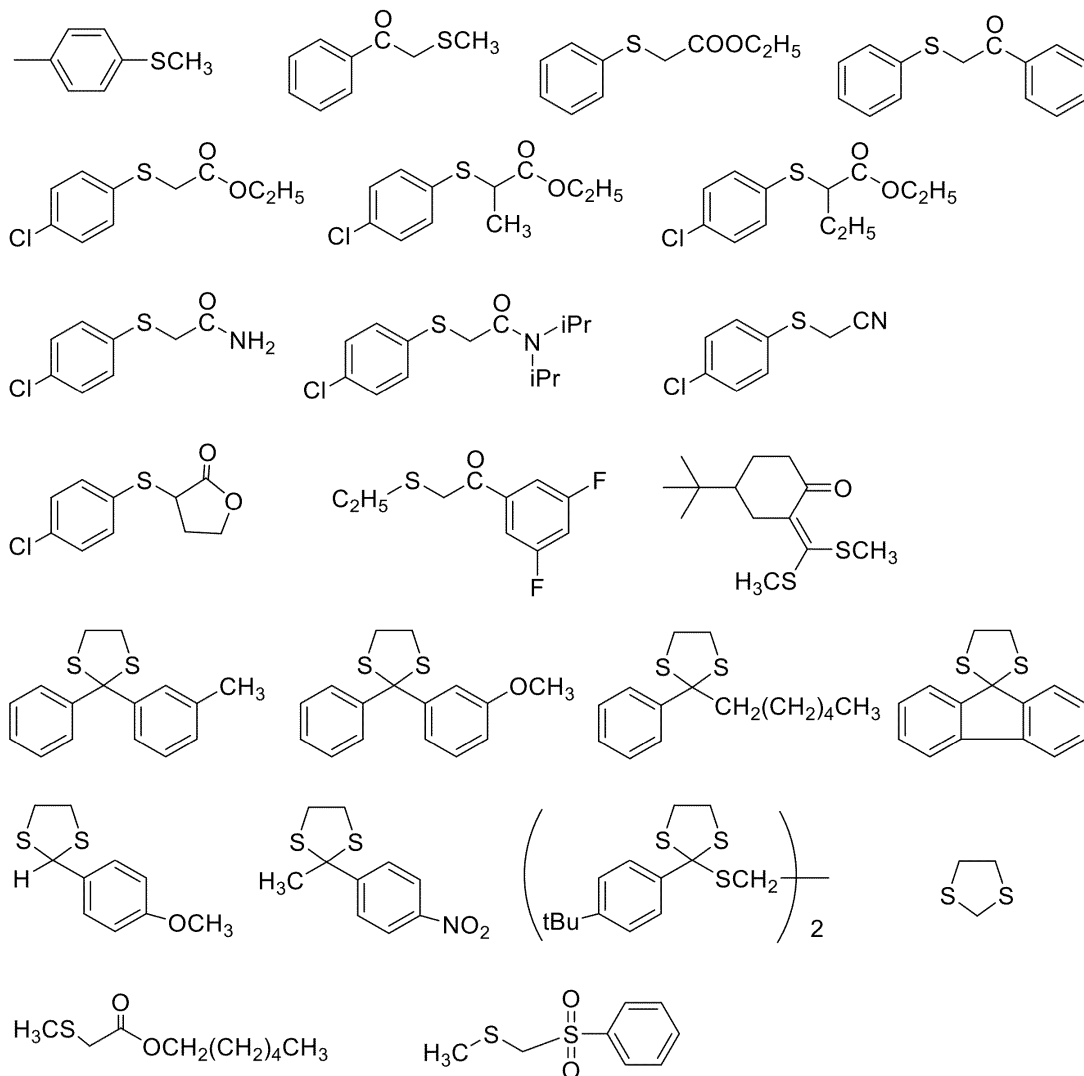
10

20

30

40

## 【化 3】



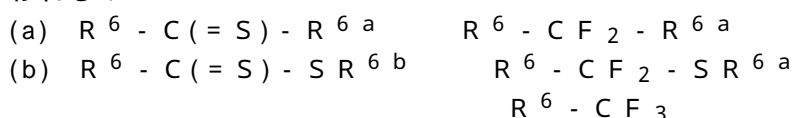
10

20

30

## 【 0 0 5 3】

チオカルボニル化合物（チオケトン、チオエステル、チオ炭酸エステル、チオアミド、ジチオカルボン酸エステル、ジチオカルバメートを含む）では、例えば、以下の反応が行われる：



## 【 0 0 5 4】

[ 式中、

$R^6$  及び  $R^{6a}$  は、同一又は異なって、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、アシル基、アシルアミノ基を示す。

$R^6$  と  $R^{6a}$  は互いに結合して環状構造を形成してもよい。

$R^{6a}$  は、同一又は異なって、水素原子、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリー

40

50

ル基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、1個以上の置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいアシル基、1個以上の置換基を有してもよいアシルアミノ基を示し、 $R^6$ 及び $R^{6a}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよい。

$R^{6b}$ は、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアラルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいヘテロシクロアルキル基、1個以上の置換基を有してもよい複素環基を示す。】。

10

#### 【0055】

チオカルボニル化合物としては、チオベンゾフェノン、ジチオ炭酸O-デシルS-メチル、ジチオ炭酸O-(4'-ペンチル-[1,1'-ビ(シクロヘキサン)]-4-イル)S-メチル、N-ブチル-N-(メチルチオ(チオカルボニル))プロパンアミド、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)4-クロロ-2,6-ジフルオロベンゾチオエート、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)2',3,5-トリフルオロ-4''-プロピル-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-カルボチオエート、O-(3,4,5-トリフルオロフェニル)2',3,5-トリフルオロ-4''-ペンチル-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-カルボチオエート、ジチオ炭酸O-(4-イソプロピルフェニル)S-メチル、ジチオ炭酸O-(4-プロモフェニル)S-メチル、4-(((メチルチオ)カルボノチオイル)オキシ)安息香酸エチル、ジチオ炭酸O-(3-フェニルプロピル)S-メチル、シクロヘキサンカルボチオ酸O-メチル、1-ピペリジンカルボチオ酸O-プロピル、ジチオ安息香酸メチル、チオ安息香酸O-フェニル、N,N-ジメチルフェニルチオアミド、3-キノリンジチオカルボン酸エチル、トリフルオロメタンカルボチオイルナフタレン、N-メチル-N-フェニルトリフルオロメタンチオアミド、N-ベンジル-N-フェニルヘプタフルオロプロパンチオアミド等が挙げられる。

20

#### 【0056】

フッ素化剤は、例えば、フッ化物イオンを含有するフッ素化剤等であることができる。フッ化物イオンを含有するフッ素化剤は、好ましくは酸化剤及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤、より好ましくは、 $IF_5$ 、三フッ化臭素、下記式(3a)で表される化合物、及び下記式(3a')で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の酸化剤、並びにフッ化物イオンを含有するフッ素化剤であることができる。 $IF_5$ 及びフッ化物イオンを含有するフッ素化剤は、好ましくは $IF_5$ 、フッ化物イオン(好ましくは $HF$ )、及びアミンを含有するフッ素化剤であることができる。

30



[式中、

$X^2$ はハロゲン原子であり、

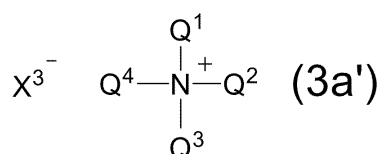
$Z$ はハロゲン原子又は $NZ^1Z^2$ であり、

$Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立して、有機基である、又は、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は互いに結合して環を形成している。]

40

式(3a'):

#### 【化4】



[式中、

$X^3$ はハロゲン原子、 $ClO_4$ 、又は $NO_3$ であり、

50



$Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ独立して、H又は有機基であり、 $Q^1 \sim Q^4$  の任意の2個は互いに結合して環を形成していてもよい。]

【0057】

酸化剤としては、ハロゲン系酸化剤、アンモニウム塩系酸化剤が好ましく、1種単独でも2種以上併用してもよい。酸化剤は、ハロゲン原子とアンモニウムカチオンの両方を含有するときは、ハロゲン系酸化剤に分類される。

【0058】

ハロゲン系酸化剤は、ハロゲン原子を含有する酸化剤であってよい。ハロゲン系酸化剤としては、例えば、 $IF_5$ 、三フッ化臭素、前記式(3a)で表される化合物、前記式(3a')で表される化合物であってハロゲン原子を含有する化合物などが挙げられ、 $IF_5$ 、三フッ化臭素又は式(3a)で表される化合物が好ましい。

10

【0059】

$X^2$  は、ヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

Zは、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子又は $NZ^1Z^2$ が好ましい。

$Z^1$  及び $Z^2$  は、それぞれ独立して有機基である、又は $Z^1$  及び $Z^2$  は互いに結合して環を形成している。有機基としては、1個以上の置換基を有してよいアルキル基、1個以上の置換基を有してよいアシル基等が挙げられ、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基が好ましい。

$Z^1$  及び $Z^2$  が互いに結合して形成する環は1個以上の置換基を有してもよい。当該環としては、ピロリジン環、イミダゾリジン環、オキソピロリジン環、ピリジン環、ピペリジン環、イソキノリン環、キノリン環、ピラゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、ヒダントイン環等が挙げられ、ピロリジン環、イミダゾリジン環、オキソピロリジン環が好ましい。当該環の置換基としては、オキソ基、 $C1-C10$  アルキル基(好ましくは $C1-C4$  アルキル基)等が挙げられ、オキソ基、 $C1-C3$  アルキル基が好ましい。置換基の数は、0~4個、0~3個、0~2個、1個、0個、2~4個等とできる。

20

【0060】

式(3a)で表される化合物としては、例えば、N-ブロモスクシンイミド(NBSと表記することがある。)、1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントイン(DBHと表記することがある。)、 $ClF$ 、 $BrF$ 、 $ICl$ 、 $IBr$ 等が挙げられ、N-ブロモスクシンイミド、1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントインが好ましい。

30

【0061】

$X^3$  は、ヨウ素原子、臭素原子、 $ClO_4$ 、又は $NO_3$ が好ましく、 $ClO_4$  又は $NO_3$  がより好ましい。

$Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ独立してH又は有機基であり、 $Q^1 \sim Q^4$  の任意の2個は互いに結合して環を形成していてもよい。有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基等が挙げられ、これらは1個以上の置換基を有してもよい。有機基としては、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアルケニル基、1個以上の置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

40

$Q^1 \sim Q^4$  の任意の2個は互いに結合して形成される環は1個以上の置換基を有してもよい。当該環としては、ピリジン環、キノリウム環、イソキノリウム環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環等が挙げられ、ピリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環が好ましい。当該環の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。置換基の数は、0~4個、0~3個、0~2個、1個、0個等とでき、0~2個が好ましい。

$Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ独立して、H、又は1個のフェニル基で置換されてもよい $C1-C4$  アルキル基であることがより好ましい。

【0062】

式(3a')で表される化合物としては、例えば、 $NH_4Br$ 、 $NH_4I$ 、 $MeNH_3Br$ 、 $MeNH_3$

50

I、 $\text{Me}_4\text{NBr}$ 、 $\text{Me}_4\text{NI}$ 、 $\text{Et}_4\text{NBr}$ 、 $\text{Et}_4\text{NI}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NBr}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NI}$ 、 $\text{PhMe}_3\text{NBr}$ 、 $\text{PhMe}_3\text{NI}$ 、 $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ などのハロゲン系酸化剤、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ などのアンモニウム塩系酸化剤等が挙げられ、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ が好ましい。

#### 【0063】

フッ化物イオンはフッ化物イオンを含有する化合物であってよく、例えば、 $\text{HF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KHF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NHMe}_3\text{F}$ 、 $\text{NEt}_3\text{F}$ 、 $\text{NMe}_4\text{F}$ 、 $\text{NEt}_4\text{F}$ 、 $\text{NHBu}_3\text{F}$ 、 $\text{NBu}_4\text{F}$ 等が挙げられ、好ましくは $\text{HF}$ 、 $\text{KHF}_2$ 等である。

#### 【0064】

アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン等の第一級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の第二級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン（ $\text{Et}_3\text{N}$ と表記することがある。）、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルアミン、ジフェニルメチルアミン等の第三級アミン；ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、モルホリン、 $\text{N}$ -メチルピペラジン、 $\text{N}$ -メチルピロリジン、5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン-5-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等の脂環式アミン；アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、 $\text{N,N}$ -ジメチルアニリン、ハロアニリン、ニトロアニリン等の芳香族アミン；ピリジン、ピロミジン、ピペラジン、キノリン、イミダゾール等の複素環式アミンなどが挙げられる。

#### 【0065】

フッ素化剤としては、例えば、 $\text{IF}_5\text{-Et}_3\text{N-3HF}$ 、 $\text{IF}_5\text{-Et}_3\text{N-5HF}$ 、 $\text{IF}_5\text{-ピリジン-HF}$ 、 $\text{NBS (N-ブロモスクシンイミド)-ピリジン-9HF}$ 、 $\text{DBH (1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン)-ピリジン-9HF}$ 、 $\text{BrF}_3\text{-KHF}_2$ 、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル硫黄トリフルオリド（例えば $\text{FLUOLEAD}$ （登録商標）等）、 $\text{Et}_2\text{NSF}_3$ （略称：DAST）、 $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSF}_3$ （略称：Deoxo-Fluor）、1-クロロメチル-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンビス(テトラフルオロボラート)（例えば $\text{SelectFluor}$ （登録商標）等）等が挙げられ、好ましくは $\text{IF}_5\text{-Et}_3\text{N-3HF}$ 、 $\text{IF}_5\text{-Et}_3\text{N-5HF}$ 、 $\text{IF}_5\text{-ピリジン-HF}$ 、 $\text{NBS-ピリジン-9HF}$ 、 $\text{DBH-ピリジン-9HF}$ 、 $\text{BrF}_3\text{-KHF}_2$ である。

#### 【0066】

反応工程Aで用いられるフッ素化剤の量は、出発化合物である有機硫黄化合物（ $\text{s}^{\text{S}}$ ）の1モルに対して、好ましくは0.01～20モルの範囲内、より好ましくは、0.1～10モルの範囲内、更に好ましくは、0.1～5モルの範囲内である。

#### 【0067】

反応工程Aの反応温度は、通常、 $-70 \sim 200$  程度、好ましくは $-20 \sim 120$  程度、より好ましくは $0 \sim 100$  程度とすればよい。

反応工程Aの反応時間は、通常、0.1時間～300時間の範囲内、好ましくは、0.5時間～100時間の範囲内、より好ましくは、2時間～48時間の範囲内である。

#### 【0068】

反応工程Aは、溶媒の存在下でも非存在下でも実施でき、溶媒の存在下で好適に実施できる。

当該溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、フルオロトリクロロメタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、2-クロロ-1,2-ジブromo-1,1,2-トリフルオロエタン、1,2-ジブromoヘキサフルオロプロパン、1,2-ジブromoテトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロテトラクロロエタン、1,2-ジフルオロテトラクロロエタン、ヘプタフルオロ-2,3,3-トリクロロブタン、1,1,1,3-テトラクロロテトラフルオロプロパン、1,1,1-トリクロロトリフルオロエタン、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのハロゲン化脂肪族溶媒、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢

酸プロピル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボナートなどのエステル溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ニトロベンゼンなどの芳香族溶媒、モノグライム、ジグライム、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、水、ニトロメタン、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、1 - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (DMI)、テトラメチルウレア、1, 3 - ジメチルプロピレンウレア、ヘキサメチルフォスフォルアミド (HMPA) などが挙げられ、単独又は2種以上組み合わせて使用される。

10

好ましい溶媒は、アセトニトリル (MeCN)、ジクロロメタン、酢酸エチル (AcOEt)、モノグライムなどである。

反応工程 A で用いられる溶媒の量は、出発化合物である有機硫黄化合物 ( $s^s$ ) の1質量部に対して、好ましくは0.1 ~ 50質量部の範囲内、より好ましくは0.5 ~ 20質量部の範囲内である。

【0069】

反応工程 A のフッ素化によって有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を含有する組成物 ( ) が得られる。

【0070】

組成物 ( ) は、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) 及び含硫黄物質 ( $b^s$ ) 以外に、1種以上のその他の物質を含有していてもよい。その他の物質としては、例えば、有機フッ素化合物の製造に用いられる物質 (例：触媒、塩基)、副生成物等であることができる。

20

【0071】

反応工程 A で得られた有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を含有する生成液は、そのまま後処理工程 B に供されることができる。

【0072】

#### 後処理工程 B

後処理工程 B では、反応工程 A で得られた有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の粗体を含有する組成物 ( ) に求核試薬を40以上の温度で反応させる。この工程によって、当該粗体に含有される含硫黄物質 ( $b^s$ ) が低減される。

30

【0073】

求核試薬としては、例えばアニオン源化合物等を挙げることができる。アニオン源化合物は後処理工程 B においてアニオンを供することができる化合物であってよい。アニオン源化合物としては、カルボアニオン源化合物、ハロゲンイオン源化合物、塩基性化合物等が挙げられる。アニオン源化合物は、1種単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0074】

カルボアニオン源化合物としては、NaCN、KCN、CuCN、Zn(CN)<sub>2</sub>、n-BuLi、sec-BuLi、t-BuLi、PhLi、EtMgBr、EtMgCl、MeMgBr、MeMgCl、Et<sub>2</sub>Zn、Me<sub>2</sub>Zn、Ph<sub>2</sub>Zn、PhMgBr、PhMgClなどが挙げられる。

【0075】

ハロゲンイオン源化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩酸、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化水素酸、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウム、フッ化水素酸、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化水素酸、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、フッ化アンモニウムなどが挙げられる。

40

【0076】

塩基性化合物としては、例えば、(1)アルカリ又はアルカリ土類金属の、酢酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、アルコキシド塩、水酸化物塩、水素化物塩、チオ硫酸塩、又はアミド塩、(2)アルカリ金属、及び(3)アミンからなる群より選択される少なくとも1種などが挙げられる。

50

## 【 0 0 7 7 】

酢酸塩としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウムなどが挙げられる。

炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。

炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 7 8 】

硫酸塩としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸ルビジウム、硫酸セシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

10

## 【 0 0 7 9 】

亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸ルビジウム、亜硫酸セシウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

リン酸塩としては、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ルビジウム、リン酸三セシウム、リン酸三マグネシウム、リン酸三カルシウム、リン酸三バリウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

20

リン酸水素塩としては、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素リチウム、リン酸水素ルビジウム、リン酸水素セシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素バリウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 2 】

アルコキシド塩としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシドなどが挙げられる。

水酸化物塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが挙げられる。

30

## 【 0 0 8 3 】

水素化物塩としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、水素化カルシウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸リチウム、チオ硫酸ルビジウム、チオ硫酸セシウム、チオ硫酸マグネシウム、チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸バリウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸ルビジウム、亜硫酸セシウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウムなどが挙げられる。

40

## 【 0 0 8 6 】

アミド塩としては、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミド、ルビジウムアミド、セシウムアミド、マグネシウムアミド、カルシウムアミド、バリウムアミドなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 7 】

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 8 】

アミンは、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどが挙げられる。当該アミンは、好適に、第三級アミンであることができる。アミンとしては、トリ

50

エチルアミン、トリ（ $n$  - プロピル）アミン、トリ（ $n$  - ブチル）アミン、ジイソプロピルエチルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ピリジン、ルチジン、 $\beta$  - コリジン、 $N$  ,  $N$  - ジメチルアニリン、 $N$  - メチルピペリジン、 $N$  - メチルピロリジン、 $N$  - メチルモルホリン等が挙げられる。

#### 【 0 0 8 9 】

塩基性化合物は、好ましくは、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、亜硫酸カリウム（ $K_2SO_3$ ）、亜硫酸ナトリウム（ $Na_2SO_3$ ）、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、アンモニアなどである。

塩基性化合物は、より好ましくは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸カリウム（ $K_2SO_3$ ）、炭酸ナトリウムなどである。

#### 【 0 0 9 0 】

塩基性化合物としては、例えば無機塩基が挙げられる。無機塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、亜硫酸カリウム（ $K_2SO_3$ ）、亜硫酸ナトリウム（ $Na_2SO_3$ ）、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、アンモニア等が挙げられる。

#### 【 0 0 9 1 】

塩基性化合物としては、例えば式： $M_m X_n$  [ 式中、 $M$ は、カチオンであり、 $X$ は、 $O$ 、 $H$ 、 $CN$ 又は $CO_3$ であり、 $m$ は、 $X$ の価数であり、及び $n$ は、 $M$ の価数である。 ] で表される化合物が挙げられる。

式： $M_m X_n$ において、 $M$ は例えば金属カチオン又は置換されていてもよいアンモニウムであってよく、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は第4級アンモニウムである。

$M$ は、より好ましくはナトリウム、リチウム及びカリウムからなる群より選択される1種以上の金属カチオンであり、さらに好ましくはナトリウム及びカリウムからなる群より選択される1種以上の金属カチオンである。

第4級アンモニウムとしては、テトラアルキルアンモニウム（例：テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムなど）、ベンジルトリアルキルアンモニウム（好ましくはベンジルトリ $C1 - C4$ アルキルアンモニウム）などが挙げられる。）

#### 【 0 0 9 2 】

後処理工程Bにおける求核試薬の量は、有機硫黄化合物（ $S^S$ ）の1モル当たり、例えば0.5 ~ 100モルの範囲内であることができ、好ましくは1 ~ 70モルの範囲内であり、より好ましくは2 ~ 50モルの範囲内である。

#### 【 0 0 9 3 】

後処理工程Bにおける処理温度は、好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上であることができる。

後処理工程Bにおける処理温度は、例えば200 以下であることができ、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下であることができる。

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

後処理工程Bにおける処理温度は、例えば40 ~ 200 の範囲内、40 ~ 170 の範囲内、60 ~ 170 の範囲内等とでき、好ましくは50 ~ 170 の範囲内、より好ましくは60 ~ 150 の範囲内であることができる。

後処理工程Bにおける処理温度が前記範囲内であることにより、含硫黄物質（ $b^S$ ）の低減作用が強い。

#### 【 0 0 9 4 】

後処理工程Bの処理時間は、例えば0.5時間以上であることができ、好ましくは1時間以上、より好ましくは3時間以上であることができる。

10

20

30

40

50

後処理工程 B の処理時間は、例えば 7 2 時間以下であることができ、好ましくは 4 8 時間以下、より好ましくは 2 4 時間以下であることができる。

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

後処理工程 B の処理時間は、例えば 0 . 5 時間 ~ 7 2 時間の範囲内、0 . 5 時間 ~ 4 8 時間の範囲内、0 . 5 時間 ~ 2 4 時間の範囲内等とでき、好ましくは 1 時間 ~ 4 8 時間の範囲内であることができる。

#### 【 0 0 9 5 】

後処理工程 B は、水の存在下で好適に実施できる。例えば、反応工程 A で得られた組成物 ( ) (例えば反応工程 A で得られた反応液) と、求核試薬を溶解又は分散した水とを混合し所望の温度条件とすることにより、後処理工程 B を実施できる。水の量は、求核試薬による反応が進行する限り特に限定されない。

10

#### 【 0 0 9 6 】

後処理工程 B は、有機溶媒中で好適に実施できる。例えば、反応工程 A で得られた組成物 ( ) (例えば反応工程 A で得られた反応液) と、求核試薬を溶解又は分散した水と有機溶媒とを混合し所望の温度条件とすることにより、後処理工程 B を実施できる。反応工程 A で得られた組成物 ( ) が有機溶媒を含有する場合は、後処理工程 B において有機溶媒を添加しなくてもよいが、添加するほうが好ましい。

後処理工程 B は、水及び有機溶媒の存在下でさらに好適に実施できる。例えば、反応工程 A で得られた組成物 ( ) (例えば反応工程 A で得られた反応液) と、求核試薬を溶解又は分散した水と有機溶媒とを混合し所望の温度条件とすることにより、後処理工程 B を実施できる。後処理工程 B では反応を促進するために攪拌することが好ましい。

20

#### 【 0 0 9 7 】

後処理工程 B が有機溶媒中で実施される場合、有機溶媒は有機溶媒 W S であっても、有機溶媒 W P であっても、有機溶媒 W S 及び有機溶媒 W P を含有する溶媒であってもよい。有機溶媒の使用量は後処理工程 B が実施できる限り特に制限されず、4 0 以上の温度で有機フッ素化合物 ( p <sup>f</sup> ) の粗体が溶ける量であってよい。

有機溶媒は、水への溶解度が 1 0 [ g / 1 0 0 g - 水 ( 2 0 ) ] 以上である有機溶媒 W S が好ましい。このような有機溶媒を使用することによって、含硫黄物質 ( b <sup>s</sup> ) の低減作用がより向上する。

水への溶解度は、1 0 0 g の水温 2 0 の水に溶解する有機溶媒の最大量である。水温 2 0 における有機溶媒の溶解度の一例を表 1 に示す。

30

#### 【 0 0 9 8 】

##### 【表 1】

溶媒	分子式	溶解度 (g/1 0 0 g)
ヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0 . 0 0 1 3
トルエン	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0 . 0 5
クロロホルム	CHCl <sub>3</sub>	0 . 7 9 5
ジクロロメタン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 . 3 2
ジエチルエーテル	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	7 . 5
2 - メチルテトラヒドロフラン	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	1 4
テトラヒドロフラン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	3 0
ジオキサン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	無限大
アセトン	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	無限大
アセトニトリル	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	無限大
モノグライム	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	無限大

40

#### 【 0 0 9 9 】

有機溶媒 W S の水への溶解度は、例えば 1 0 以上であることができ、好ましくは 1 5 以上、より好ましくは 2 0 以上であることができる。有機溶媒 W S の水への溶解度は、無限

50

大がさらに好ましい。有機溶媒WSは適宜組み合わせられて用いることができる。

有機溶媒WSの水への溶解度は、例えば10～無限大、好ましくは15～無限大、より好ましくは20～無限大であることができる。

【0100】

有機溶媒WSとしては、モノグリム、アセトニトリル、アセトン、ジオキサン（好ましくは1,4-ジオキサン）、N-メチルピロリドン（略称：NMP）、ジエチレングリコール、3-ブテン、2-ブタノール、テトラヒドロフラン（略称：THF）、2-メチルTHF、N,N-ジメチルホルムアミド（略称：DMF）、ジメチルアセトアミド（略称：DMAc）などが好ましく、モノグリム、アセトニトリル、アセトン、ジオキサン（好ましくは1,4-ジオキサン）、THFなどがより好ましい。

10

【0101】

有機溶媒は、有機溶媒WSと、水への溶解度が10[g/100g-水(20)]未満である有機溶媒WPとの混合溶媒であることができる。

有機溶媒WPの水への溶解度は、例えば10未満であることができ、好ましくは5以下、より好ましくは3以下であることができる。

有機溶媒WPの水への溶解度は、例えば0.01以上であることができる。

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

有機溶媒WPの水への溶解度は、例えば0.001～10未満の範囲内、好ましくは0.001～5の範囲内、より好ましくは0.001～3の範囲内であることができる。

【0102】

20

有機溶媒WPとしては、トルエン、ジクロロメタン、ヘキサン、ヘプタン、キシレン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル（略称：MTBE）、酢酸エチル、クロロホルム、シクロペンチルメチルエーテル（CPME）などが好ましく、トルエン、ジクロロメタン、ヘプタンなどがより好ましい。

【0103】

有機溶媒WSとWPの混合溶媒を使用する場合、混合溶媒中の有機溶媒WSの質量は、有機溶媒WPの質量1g当たり、例えば0.1g以上、好ましくは0.5g以上であることができる。

当該混合溶媒中の有機溶媒WSの質量は、当該混合溶媒中の有機溶媒WPの質量1g当たり、例えば20g以下、好ましくは10g以下であることができる。

30

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

当該混合溶媒中の有機溶媒WSの質量は、当該混合溶媒中の有機溶媒WPの質量1g当たり、例えば0.1g～20gの範囲内、好ましくは0.5g～10gの範囲内であることができる。

【0104】

後処理工程Bで得られた反応液に、所望により、分液、抽出、溶解、濃縮、析出、脱水、吸着、蒸留、精留、クロマトグラフィー等の慣用の方法、又はこれらの組み合わせを適用することにより、含硫黄物質（b<sup>s</sup>）の含有量が低減された有機フッ素化合物（p<sup>f</sup>）の粗体得られる。例えば、（1）工程Bにおいて記組成物（ ）に求核試薬を反応させて得られる反応液又は（2）当該反応液を分液して得られる有機相、を濃縮して固体を得、次いで当該固体を溶媒に溶解して溶解液を得、次いで有機フッ素化合物（p<sup>f</sup>）を析出させる方法（再結晶法）、反応液を分液して有機層を取得し、有機層の溶媒を減圧留去する方法等により当該粗体を得ることができる。これらの追加処理により有機フッ素化合物（p<sup>f</sup>）のイオウ含量をさらに低減できる。

40

【0105】

前記固体を得る工程は公知の方法、例えば、前記反応液又は有機相を減圧濃縮する方法で実施できる。

【0106】

前記溶解液を得る工程は公知の方法、例えば、前記固体を溶解できる溶媒の過剰量に溶解する方法によって実施できる。前記溶解液を得る工程において使用される溶媒は前記固

50

体を溶解できる限り特に制限されないが、ヘプタン、ヘキサン、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【0107】

有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を析出させる工程は、例えば、前記溶解液に貧溶媒を添加して有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を析出させる方法によって実施できる。前記貧溶媒は有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を析出されることができるとともに、特に制限されない。

【0108】

前記再結晶法において、前記反応液又は有機相を、シリカゲル、セライト、活性炭等で処理した処理液を使用して、続く濃縮工程に供してもよい。

また、前記再結晶法において、前記溶解液を、シリカゲル、セライト、活性炭等で処理した処理液を使用して、続く有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) を析出される工程に供してもよい。

10

前記のシリカゲル等による処理は、公知の適宜の方法で実施でき、例えば、前記反応液又は有機相にシリカゲル、セライト、活性炭等を添加し、固液分離（例えばろ過）して分離液（例えばろ液）を得る方法、前記反応液又は有機相をシリカゲル、セライト、活性炭等のカラムクロマトグラフィーに供して得られる留出液を得る方法等である。

【0109】

組成物 ( )

組成物 ( ) では、含硫黄物質 ( $b^s$ ) の含有量が低減されているため、組成物 ( ) は有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の供給源として有用である。

組成物 ( ) は、好適には、本開示の有機フッ素化合物の製造方法によって製造することができる。

20

【0110】

組成物 ( ) 中、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の含有量の下限は、好ましくは80質量%、より好ましくは90質量%、更に好ましくは95質量%であることができる。

組成物 ( ) 中、有機フッ素化合物の含有量の上限は、好ましくは99.9質量%、より好ましくは99.5質量%、更に好ましくは99質量%であることができる。

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

組成物 ( ) 中、有機フッ素化合物の含有量は、好ましくは80～99.9質量%の範囲内、より好ましくは90～99.5質量%の範囲内、更に好ましくは95～99質量%の範囲内であることができる。

30

【0111】

組成物 ( ) 中、含硫黄物質 ( $b^s$ ) の含有量の上限は、イオウ量として、組成物 ( ) の質量に対して、好ましくは10000質量ppmであることができ、より好ましくは7000質量ppm、更に好ましくは6000質量ppmであることができる。

組成物 ( ) 中、含硫黄物質の含有量の下限は、イオウ量として、組成物 ( ) の質量に対して、好ましくは0.01質量ppmであることができ、より好ましくは0.1質量ppm、更に好ましくは0.5質量ppmであることができる。

下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

組成物 ( ) 中、含硫黄物質の含有量は、イオウ量として、組成物 ( ) の質量に対して、好ましくは0.01～10000質量ppmの範囲内、より好ましくは0.1～7000質量ppmの範囲内、更に好ましくは0.5～6000質量ppmの範囲内であることができる。

40

【0112】

組成物 ( ) において、含硫黄物質 ( $b^s$ ) の含有量はイオウ量として、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の含有量に対する質量比で、好ましくは1/10以下であることができ、より好ましくは1/50以下、更に好ましくは1/100以下であることができる。

組成物 ( ) において、含硫黄物質 ( $b^s$ ) の含有量のイオウ量としての、有機フッ素化合物 ( $p^f$ ) の含有量に対する質量比は、好ましくは1/1000000以上であることができ、より好ましくは1/500000以上、更に好ましくは1/300000以上であることができる。

50



下限及び上限は適宜組み合わせられてよい。

組成物 ( ) 中、含硫黄物質 ( b<sup>s</sup> ) の含有量のイオウ量としての、有機フッ素化合物 ( p<sup>f</sup> ) の含有量に対する質量比は、好ましくは 1 / 1 0 0 0 0 0 0 ~ 1 / 1 0 の範囲内、より好ましくは 1 / 5 0 0 0 0 0 ~ 1 / 5 0 の範囲内、更に好ましくは 1 / 3 0 0 0 0 0 ~ 1 / 1 0 0 の範囲内であることができる。

【 0 1 1 3 】

本開示において、イオウ量の分析方法としては、例えば酸化分解・紫外吸光法が挙げられる。詳細には、実施例に記載された方法が挙げられる。

【実施例】

【 0 1 1 4 】

以下、実施例等によって本開示の一実施態様を更に詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されない。実施例等における各操作は、特に記載の無い限り、室温環境下で、温度制御せずに実施した。実施例等において、Et<sub>3</sub>Nはトリエチルアミンを、Meはメチルを、AcOEtは酢酸エチルを表す。

【 0 1 1 5 】

#### イオウ含量の測定方法

実施例等におけるイオウ含量は次の方法で測定した。

測定装置：

微量硫黄分析装置（紫外蛍光法）（三菱ケミカルアナリテック TS-100）

サンプル溶液の調製：

正確に秤量したサンプルの 10 ~ 15 m g とアセトンの 10 mL をガラスバイアルに入れてサンプルを溶解させた。なお、正確に秤量したサンプルの 10 ~ 15 m g を溶解せずにそのままイオウ量の測定に使用することもできる。

ブランク溶液の調製：

アセトンの 10 mL をガラスバイアルに入れた。

測定：

( 1 ) 2 回空焼きした石英ポートにブランク溶液を 100 μ L とり、アセトンを揮発させた。( 2 ) 試料室に石英ポートをセットし、測定を行った。

( 3 ) サンプル溶液についても同様に ( 1 )、( 2 ) の手順で測定を行った。なお、サンプルをアセトンに溶解せずに使用する場合は、サンプルを直接石英ポートに入れて、同様に ( 1 )、( 2 ) の手順で測定を行うことができる。

イオウ含量の算出：

測定で得られるブランク溶液及びサンプル溶液のピーク面積に基づいて、以下の式より、イオウ含量を算出した。

$$S = ((A - B) - b) / a \times V / V_t / W \times 1000$$

S : サンプル中の硫黄含量 ( 質量分率 ppm )

W : サンプル質量 ( mg )

V : サンプル溶解に使用した溶媒量 ( mL )

V<sub>t</sub> : 測定に使用した体積 ( μ L )

A : サンプルのエリア値

B : ブランクのエリア値

a : 検量線の傾き

b : 検量線の Y 切片

検量線は、ジブチルジスルフィドを標品として作成された。

【 0 1 1 6 】

#### 実施例 1

3,5,2'-Trifluoro-4''-propyl[1,1';4',1'']terphenyl-4-carbothioic acid 3,4,5-trifluorophenyl ester ( 185 g, 0.35 mol ) を、MeCN ( 143 g ) 及びモノグライム ( 103 g ) に溶解させ、IF<sub>5</sub>-Et<sub>3</sub>N-3HF ( 150.9 g, 0.39 mol ) でフッ素化反応させた後、得られた生成溶液へ、トルエン ( 206 g )、KOH ( 176.9 g, 3.16 mol )、及び K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ( 18

10

20

30

40

50

7.1 g, 1.18 mol) を水 (925.1 g) に溶解させた水溶液を添加し、混合した。得られた混合液を80 で24時間攪拌した。当該攪拌後の液を分液して得た有機層をろ過し、次いで溶媒を減圧留去して、4-[Difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]-3,5,2'-trifluoro-4''-propyl[1,1';4',1'']terphenylの粗体 (182 g ; 目的のフッ素化合物含量 173 g) を得た。そのイオウ含量を表 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

#### 実施例 2

実施例 1 と同様のモル量及び操作により、3,5,2'-Trifluoro-4''-pentyl[1,1';4',1'']terphenyl-4-carbothioic acid 3,4,5-trifluorophenyl ester から、4-[Difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]-3,5,2'-trifluoro-4''-pentyl[1,1';4',1'']terphenylの粗体 (186 g ; 目的のフッ素化合物含量 182 g) を得た。

10

【 0 1 1 8 】

#### 実施例 3

4-Chloro-2,6-difluorothiobenzoic acid 3,4,5-trifluorophenyl ester (255.6 g, 0.75 mol) を MeCN (364.2 g) に溶解させ、IF<sub>5</sub>-Et<sub>3</sub>N-3HF (231.3 g, 0.60 mol) でフッ素化反応させた後、得られた溶液へトルエン (322.5 g)、KOH (271.0 g, 4.84 mol)、及び K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (286.6 g, 1.81 mol) を水 (1417.6 g) に溶解させた水溶液を添加し、混合した。得られた混合液を85 で13時間攪拌した。当該攪拌後の液を分液後、有機層をろ過し、次いで溶媒を減圧留去して、5-[(4-chloro-2,6-difluorophenyl)difluoromethoxy]1,2,3-trifluorobenzeneの粗体 (266 g ; 目的のフッ素化合物含量 245 g) を得た。そのイオウ含量を表 2 に示す。

20

【 0 1 1 9 】

【表 2】

	イオウ含量 (ppm)
実施例 1	5670
実施例 2	4673
実施例 3	3208

【 0 1 2 0 】

#### 実施例 4 及び 5

30

実施例 1 と同様の操作により、3,5-Difluoro-4'-propylbiphenyl-4-carbothioic acid 3,4,5-trifluorophenyl ester から、4-[Difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]3,5-difluoro-4'-propylbiphenylの粗体を得た。この粗体 (500 mg、イオウ含量 : 5321 ppm) を表 3 に示された溶媒に溶解させ、表 3 に示された添加剤を添加した後、表 3 に示された条件で加熱攪拌した。放冷後、水及びヘプタンを添加し、有機物を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮、及び乾固して白色結晶 (495 mg ; 目的のフッ素化合物含量 485 mg) を得た。得られた白色結晶のイオウ含量を分析した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 1 】

【表 3】

	溶媒	添加剤	温度 (°C)	加熱時間 (時間)	イオウ含量 (ppm)
実施例 4	アセトン (2 g)、 水 (1 g)	NaCN (200 mg)	56	0.5	21.8
実施例 5	1,4-dioxane (2 g)、 水 (1 g)	NaOH (200 mg)	101	4.0	4.9

40

【 0 1 2 2 】

#### 実施例 6

Diphenylmethanethione (5 g, 25.3 mmol) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 g) に溶解させ、IF<sub>5</sub>-Et<sub>3</sub>N-3HF (11.6 g, 30.3 mmol) でフッ素化反応させた後、得られた溶液へ MeCN (1

50

20 g)、KOH (13.6 g, 242 mmol)、及び $K_2SO_3$  (19.1 g, 121.2 mmol) を水 (65 g) に溶解させた水溶液を添加した。その混合液を40 で24時間攪拌し、及び分液した後、得られた有機層をろ過し、及び溶媒を減圧留去して、difluorodiphenylmethaneの粗体 (4.4 g; 目的のフッ素化合物含量 3.74 g) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0123】

#### 実施例7

Methyl N-butyl-N-(1-oxopropyl)carbamodithioate (0.5 g, 2.28 mmol) をジクロロメタン (10 g) に溶解させ、 $IF_5 \cdot Et_3N \cdot 3HF$  (0.87 g, 2.28 mmol) でフッ素化反応させた後、得られた溶液へMeCN (40 g)、KOH (6.5 g, 115.2 mmol)、及び $K_2SO_3$  (9.1 g, 57.6 mmol) を水 (30 g) に溶解させた水溶液を添加した。その混合液を75-80 で3時間攪拌し、及び分液した後、得られた有機層をろ過し、及び溶媒を減圧留去して、N-Butyl-N-trifluoromethylpropionamideの粗体 (300 mg; 目的のフッ素化合物含量 245 mg) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0124】

#### 実施例8

実施例7と同様のモル量及び操作により、O-decyl S-methyl carbonodithioateから、1-Trifluoromethoxydecaneと1-(Difluoro(methylthio)methoxy)decaneの粗体 (490 mg; 目的のフッ素化合物含量 440 mg) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0125】

#### 実施例9

反応に用いる溶媒をジクロロメタンからAcOEtへ代えた以外は実施例7と同様の操作により、S-methyl O-(4'-pentylbicyclohexyl-4-yl)carbonodithioateから、4-pentyl-4'-trifluoromethoxybicyclohexylの粗体 (378 mg; 目的のフッ素化合物含量 310 mg) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0126】

#### 実施例10

実施例6と同様のモル量及び操作により、2,2-diphenyl-[1,3]dithiolaneから、difluorodiphenylmethaneの粗体 (5.2 g; 目的のフッ素化合物含量 4.7 g) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0127】

#### 実施例11

反応に用いるフッ素化剤を $IF_5 \cdot Et_3N \cdot 3HF$ からNBS-ピリジン-9HFへ代えた以外は実施例7と同様の操作により、4'-(difluoro(methylthio)methoxy)-4-pentylbicyclohexylから、4-pentyl-4'-trifluoromethoxybicyclohexylの粗体 (650 mg; 目的のフッ素化合物含量 550 mg) を得た。そのイオウ含量を表4に示す。

【0128】

【表4】

	イオウ含量 (ppm)
実施例6	5876
実施例7	269
実施例8	1341
実施例9	1567
実施例10	4724
実施例11	1788

【0129】

#### 実施例12

実施例1で得られた分液ろ過後の有機層ヘシリカゲル (20g) を添加し、室温で30分間攪拌後、ろ過した。得られた有機層を減圧濃縮し、粗体 (158 g; (目的のフッ素化合物含量 156 g、イオウ含量 99 ppm) を得た。さらに、得られた粗体にヘプタン (555

10

20

30

40

50

g) を添加し、晶析工程を行って4-[Difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]-3,5,2'-trifluoro-4''-propyl[1,1';4',1'']terphenyl (126g, 硫黄含量 23 ppm) を得た。

【 0 1 3 0 】

#### 実施例 1 3

実施例 1 で得られた分液ろ過後の有機層を減圧濃縮して得られた固体をヘプタン (555 g) に溶解させた後、シリカゲルカラムで精製した。得られた留出液からヘプタンを減圧濃縮後、エタノール (516 g) を用いて晶析工程を実施し、4-[Difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]-3,5,2'-trifluoro-4''-propyl[1,1';4',1'']terphenyl (172g, 硫黄含量 1 ppm) を得た。

【 0 1 3 1 】

10

#### 実施例 1 4

4-Chloro-2,6-difluorothiobenzoic acid 3,4,5-trifluorophenyl ester (50 mg, 0.147 mmol) をジクロロメタン (1 g) に溶解させ、BrF<sub>3</sub>-1.5(KHF<sub>2</sub>) (74.9 mg, 0.295 mmol) でフッ素化反応させた後、得られた溶液へMeCN (4 g)、KOH (99.1 mg, 1.770 mmol)、及びK<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (186.4 mg, 1.180 mmol) を水 (3 g) に溶解させた水溶液を添加し、混合した。得られた混合液を60 で3時間攪拌した。当該攪拌後の液を分液後、有機層をろ過し、次いで溶媒を減圧留去して、5-[(4-chloro-2,6-difluorophenyl)difluoromethoxy]1,2,3-trifluorobenzeneの粗体 (52.2 mg; 目的のフッ素化合物含量 48 mg) を得た。そのイオウ含量は、256 ppmであった。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 233/12 (2006.01)

F I

C 0 7 C 233/12

日本国(JP)

(72)発明者 岸本 誠之  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 並川 敬  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 石原 寿美  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 陶山 誠  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 足達 健二  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 岸川 洋介  
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 ダイキン工業株式会社内

合議体

審判長 瀬良 聡機

審判官 野田 定文

審判官 小石 真弓

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 1 / 0 9 6 2 6 3 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 0 5 - 5 0 7 9 0 0 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C07C  
C07D  
C07B  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )