

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3731982号  
(P3731982)

(45) 発行日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(24) 登録日 平成17年10月21日(2005.10.21)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C07B</b>	<b>39/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B	39/00	B
<b>B01J</b>	<b>23/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J	23/04	X
<b>C07C</b>	<b>17/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	17/20	
<b>C07C</b>	<b>25/13</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	25/13	
<b>C07C</b>	<b>253/30</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	253/30	

請求項の数 12 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-229615	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成9年8月26日(1997.8.26)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開平11-60508		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成11年3月2日(1999.3.2)	(74) 代理人	100072349
審査請求日	平成13年6月5日(2001.6.5)		弁理士 八田 幹雄
		(72) 発明者	海江田 修
			茨城県つくば市観音台1丁目25番地12
			株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	廣田 幸逸
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒内
		審査官	穴吹 智子

最終頁に続く

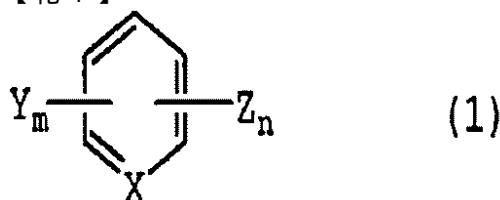
(54) 【発明の名称】 有機フッ素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

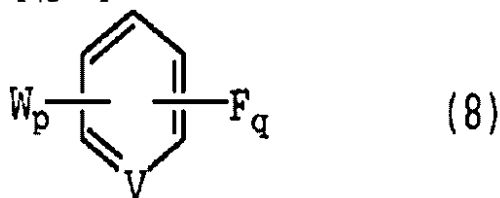
【化1】



(ただし、式中、XはN、CYまたはCZ、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤とハロゲン交換反応させる際に、

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物を存在させることを特徴とする、一般式(8)

【化2】



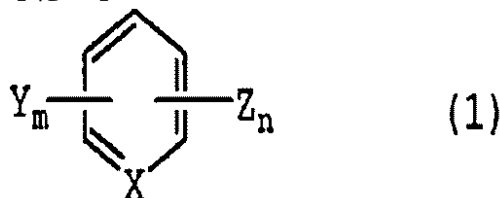
(ただし、式中、VはN、CWまたはCF、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物の製造方法。

10

【請求項2】

一般式(1)

【化3】

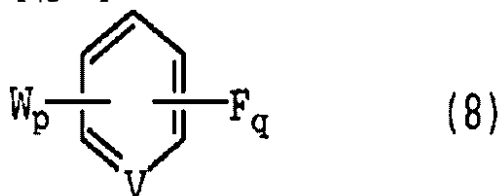


(ただし、式中、XはN、CYまたはCZ、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤とハロゲン交換反応せしめた後に反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離することにより、

20

芳香族化合物の酸フルオライド類を除去することを特徴とする、一般式(8)

【化4】



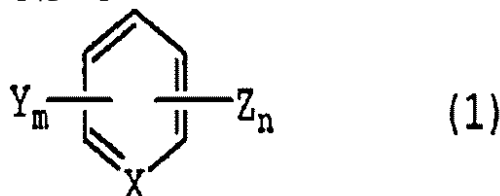
30

(ただし、式中、VはN、CWまたはCF、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項3】

一般式(1)

【化5】



40

(ただし、式中、XはN、CYまたはCZ、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤とハロゲン交換反応せしめて有機フッ素化合物を製造する際に、

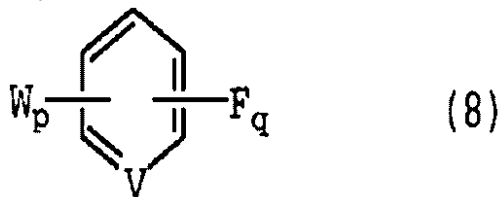
反応中にアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物を存在させて行い、

50

さらに、反応後に反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離することにより、

芳香族化合物の酸フルオライド類を発生防止し、かつ除去することを特徴とする、一般式(8)

【化6】



10

(ただし、式中、VはN、CWまたはCF、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0~4の整数であり、qは1~5の整数であり、かつpとqの和は1~5の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項4】

水性液が酸性水性液である請求項2または3に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項5】

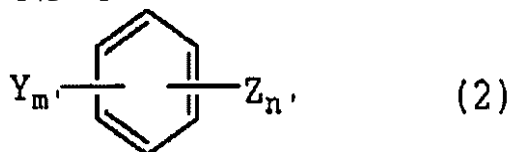
前記ハロゲン交換反応中にアルカリ金属の水酸化物および/または炭酸化物を存在させて行うことを特徴とする、請求項1、3または4に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

20

【請求項6】

前記一般式(1)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が、一般式(2)

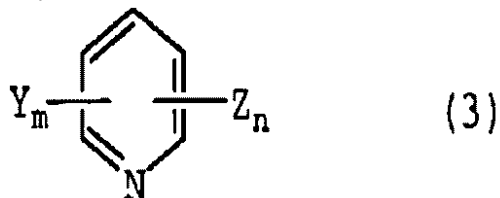
【化7】



(ただし、式中、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、m'は1~6の整数であり、n'は0~5の整数であり、かつm'とn'の和は1~6の整数である。)または一般式(3)

30

【化8】

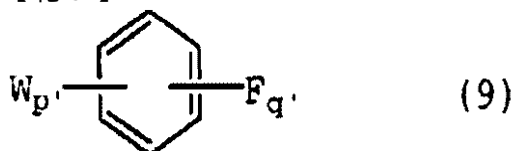


(ただし、式中、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1~5の整数であり、nは0~4の整数であり、かつmとnの和は1~5の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物であり、

40

前記一般式(8)で示されるフッ素化芳香族化合物が、一般式(9)

【化9】

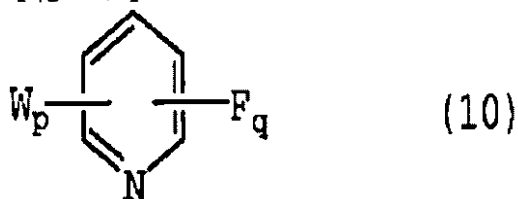


(ただし、式中、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、p'は0~5の整数であり、q'

50

は 1 ~ 6 の整数であり、かつ  $p'$  と  $q'$  の和は 1 ~ 6 の整数である。) または一般式 ( 10 )

【化 10】

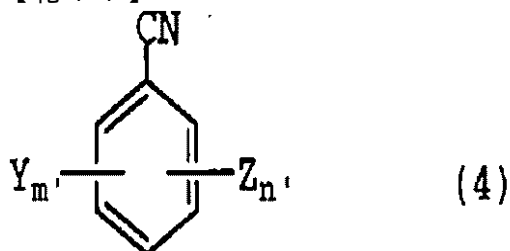


(ただし、式中、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0~4の整数であり、qは1~5の整数であり、かつpとqの和は1~5の整数である。) で示されるフッ素化芳香族化合物であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項7】

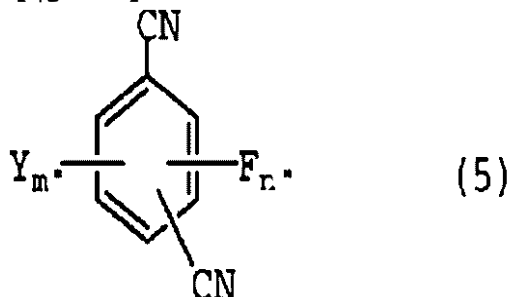
前記一般式(2)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が、一般式(4)

【化 11】



(ただし、式中、YはClまたはBr、ZはF、m'は1~5の整数であり、n'は0~4の整数であり、かつm'とn'の和は1~5の整数である。) または一般式(5)

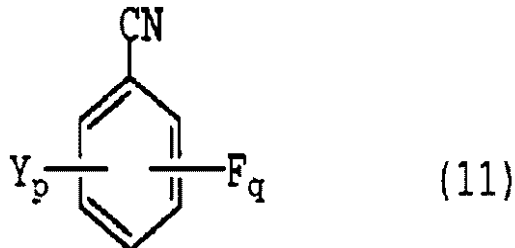
【化 12】



(ただし、式中、YはClまたはBr、m''は1~4の整数であり、n''は0~3の整数であり、かつm''とn''の和は1~4の整数である。) で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物であり、

前記一般式(9)で示されるフッ素化芳香族化合物が、一般式(11)

【化 13】



(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0~4の整数であり、qは1~5の整数であり、かつpとqの和は1~5の整数である。) または一般式(12)

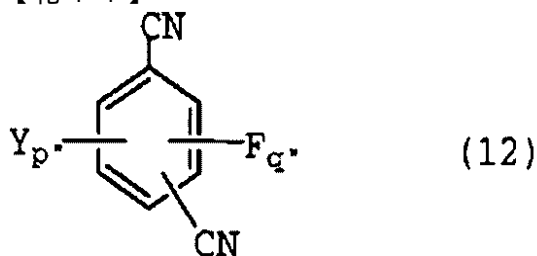
10

20

30

40

【化 1 4】



(ただし、式中、YはClまたはBr、p”は0～3の整数であり、q”は1～4の整数であり、かつp”とq”の和は1～4の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物

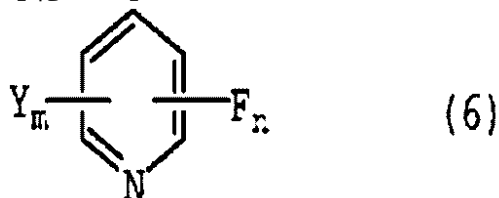
10

であることを特徴とする請求項6に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項8】

前記一般式(3)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が、一般式(6)

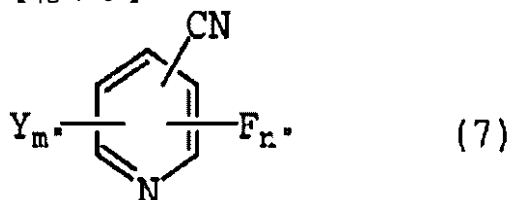
【化 1 5】



20

(ただし、式中、YはClまたはBr、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)または一般式(7)

【化 1 6】

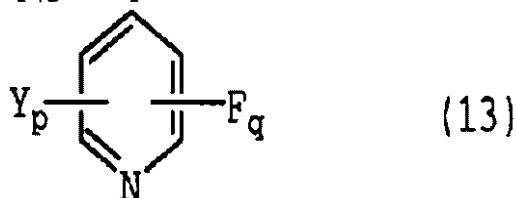


(ただし、式中、YはClまたはBr、m”は1～4の整数であり、n”は0～3の整数であり、かつm”とn”の和は1～4の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物であり、

30

前記一般式(10)で示されるフッ素化芳香族化合物が、一般式(13)

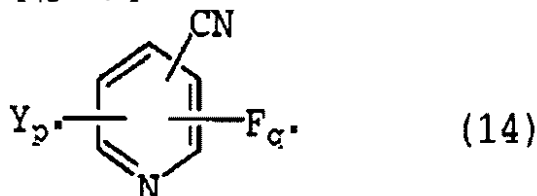
【化 1 7】



40

(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)または一般式(14)

【化 1 8】



(ただし、式中、YはClまたはBr、p”は0～3の整数であり、q”は1～4の整数

50

であり、かつ p " と q " の和は 1 ~ 4 の整数である。) で示されるフッ素化芳香族化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項 9】

フッ素化剤が、フッ化アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のものである請求項 1 ~ 8 に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項 10】

芳香族化合物の酸フルオライド類が、安息香酸フルオライドである請求項 1 ~ 9 に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

【請求項 11】

クロルまたはブロム化芳香族化合物が、ペンタクロロベンゾニトリルであり、フッ素化芳香族化合物がペンタフルオロベンゾニトリルである請求項 1 ~ 10 に記載のフッ素化芳香族化合物の製造方法。

10

【請求項 12】

ペンタクロロベンゾニトリルをベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめてペンタフルオロベンゾニトリルを得、

得られた反応液中に存在する安息香酸フルオライドを酸性水性液を用いて加水分解せしめ水層側に分離させ、

ついで処理後のペンタフルオロベンゾニトリルを硫酸水溶液中で加水分解してペンタフルオロ安息香酸を製造することを特徴とするペンタフルオロ安息香酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機フッ素化合物の製造方法に関するものである。詳しくは、本発明は、クロルまたはブロム有機化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応させる、いわゆるハロゲン化交換反応による有機フッ素化合物の製造方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ハロゲン化物にフッ化アルカリを作用させてハロゲン原子をフッ素原子と交換させる、いわゆるハロゲン交換反応は古くから知られている。その際、溶媒として一般的にはジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン(TMSO<sub>2</sub>)、N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホン(DMSO<sub>2</sub>)等のいわゆる非プロトン性極性溶媒等が主に用いられ、該溶媒の沸点以下の温度でハロゲン交換反応を行っている〔例えば、石川、有機合成化学協会誌、第25巻、第808頁(1967年)、M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds 第112頁(1976年)、John Wiley & Sons 出版など〕。場合によっては、反応速度を速めるためにクラウン化合物のような相間移動触媒を加えている例もある。

30

【0003】

しかしながら、上記方法でハロゲン交換反応する場合、電子吸引性基(例えば、-CN、-NO<sub>2</sub>等)のオルソあるいはパラ位置にハロゲン置換基のある芳香族モノハロゲン化物および芳香族ポリハロゲン化物のハロゲンは、ハロゲン交換されやすいが、一方、メタ位置のハロゲンはハロゲン交換するのが困難である。

40

【0004】

また、一般的に用いられる溶媒は、収率を向上させるために温度を高くしたり、あるいは長時間使用すると、溶媒の分解反応あるいは溶媒と原料あるいは生成物間に副反応が生じ、結局、収率を向上できない。また、溶媒の回収、再使用などにおいて、工業的に使用するのが容易でないなどの欠点を有している。これらの溶媒が高温で使用できない欠点を回避するために、無溶媒でオートクレーブを使用して200~500の高温で反応を行う方法も一般的であり、無溶媒でオートクレーブを使って300の温度でテトラクロルフタロニトリルからテトラフルオロテレフタロニトリルをハロゲン交換する例も、例えば、上田ら、Bull. Chem. Soc. Japan 第40巻第688頁に記載されている。しかしながら

50

、溶媒を使わないため、発熱反応による温度制御が難しく、また反応終了後、容器に多量の炭化物が固着したりして工業的实施は困難な方法といえる。

【0005】

上記課題を解決する手段として、本発明者らは、クロルまたはブロム化有機化合物を、ベンゾニトリル溶媒中で190～400の範囲の温度でフッ素化剤と少なくとも自然発生圧の圧力の下に反応させる事よりなる有機フッ素化合物の製造方法を米国特許4,684,734号に開示している。上記方法では、ベンゾニトリル溶媒が熱的に安定なため、クロルまたはブロム化有機化合物をハロゲン交換して相当する有機フッ素化合物にする際、高い温度でも熱的に安定で、しかも他の溶媒にみられるような溶媒と原料あるいは生成物との副反応がないので、190～400の高い温度範囲で使用でき、従って反応温度を上げることができ、収率も向上できるというものである。また、他の溶媒にみられるような溶媒と原料或いは生成物間との副反応がない利点もあり、さらにこの溶媒を使用することによって、無溶媒での製法と異なり、温度制御が容易で多量の炭化物が生成物として生成するのを防止できると言う利点もあり、工業的实施に際し高収率で目的物が得られる有利性を持つとするものであった。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記製造方法によっても、ハロゲン交換反応時に芳香族化合物の酸フルオライド類が有機フッ素化合物に対して1000～8000ppm程度(発生量フッ素イオン換算)発生し、ハロゲン交換反応時およびその後の製造工程で該芳香族化合物の酸フルオライド類に起因する腐蝕性物質のフッ化水素酸(フッ素イオン)の生成等により、プラント機材等が腐蝕を受けるとした問題があることがわかった。

20

そこで、本発明の目的は、有機フッ素化合物の新規な製造方法を提供するものである。

【0008】

本発明の他の目的は、クロルまたはブロム化有機化合物をベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応させることによる有機フッ素化合物の製造方法において、ハロゲン交換反応時の安息香酸クロライドの発生を防止することのできる有機フッ素化合物の製造方法を提供するものである。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、クロルまたはブロム化有機化合物をベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応させることによる有機フッ素化合物の製造方法において、ハロゲン交換反応時に発生した安息香酸クロライドを除去することのできる有機フッ素化合物の製造方法を提供するものである。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記諸目的を達成すべく、有機フッ素化合物の新規な製造方法に関し、鋭意検討した結果本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

すなわち、本発明の上記諸目的は、(1) クロルまたはブロム有機化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめて有機フッ素化合物を製造する際に、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物を存在させることを特徴とする有機フッ素化合物の製造方法により達成される。

40

【0012】

また、本発明の上記諸目的は、(2) クロルまたはブロム有機化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめた後に反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離するにより、芳香族化合物の酸フルオライド類を除去することを特徴とする有機フッ素化合物の製造方法によっても達成される。

【0013】

さらに、本発明の上記諸目的は、(3) クロルまたはブロム有機化合物を、ベンゾニト

50

リル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめて有機フッ素化合物を製造する際に、  
反応中にアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸  
化合物を存在させて行い、  
さらに、反応後に反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離することにより  
芳香族化合物の酸フルオライド類を発生防止し、かつ除去することを特徴とする有機フッ  
素化合物の製造方法によっても達成される。

【0014】

さらにまた、本発明の上記諸目的は、(4) 水性液が酸性水性液である上記(2)または  
(3)に記載の有機フッ素化合物の製造方法によっても達成される。

10

【0015】

なお、本発明の上記諸目的は、(5) クロルまたはブロム有機化合物が、クロルまたは  
ブロム化芳香族化合物である上記(1)~(4)に記載の有機フッ素化合物の製造方法に  
よっても達成される。

【0016】

なおまた、本発明の上記諸目的は、(6) フッ素化剤が、フッ化アルカリ金属およびア  
ルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである上記(1)~(5)  
に記載の有機フッ素化合物の製造方法によっても達成される。

【0017】

なおさらに、本発明の上記諸目的は、(7) 芳香族化合物の酸フルオライド類が、安息  
香酸フルオライドである上記(1)~(6)に記載の有機フッ素化合物の製造方法によっ  
ても達成される。

20

【0018】

また、本発明の上記諸目的は、(8) クロルまたはブロム有機化合物が、ペンタクロロ  
ベンゾニトリルであり、有機フッ素化合物がペンタフルオロベンゾニトリルである上記  
(1)~(7)に記載の有機フッ素化合物の製造方法によっても達成される。

【0019】

また、本発明の上記諸目的は、(9) ペンタクロロベンゾニトリルをベンゾニトリル溶  
媒中でフッ素化剤と反応せしめてペンタフルオロベンゾニトリルを得、  
得られた反応液中に存在する安息香酸フルオライドを酸性水性液を用いて加水分解せしめ  
水層側に分離させ、  
ついで処理後のペンタフルオロベンゾニトリルを硫酸水溶液中で加水分解してペンタフル  
オロ安息香酸を製造することを特徴とするペンタフルオロ安息香酸の製造方法によっ  
ても達成される。

30

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の有機フッ素化合物の製造方法は、クロルまたはブロム有機化合物を、ベンゾニ  
トリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめて有機フッ素化合物を製造する際に、芳香族化  
合物の酸フルオライド類を発生防止または除去することを特徴とするものである。該芳香族化  
合物の酸フルオライド類を発生防止または除去することで、ハロゲン交換時の腐蝕防止お  
よび得られた有機フッ素化合物を中間体として更に加水分解などの反応に供する際に、腐  
蝕性物質のフッ素イオンの発生を防止する効果を奏することができるものである。

40

【0021】

本発明の目的達成手段である有機フッ素化合物の製造方法の1つとしては、クロルまたは  
ブロム有機化合物を、ベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応させる際に(以下、この  
反応をハロゲン交換反応とも言う)、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、  
水酸化物および/または炭酸化合物を存在させることを特徴とするものである。アルカリ金  
属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化合物を存在させる  
ことにより、ハロゲン交換反応の際に芳香族化合物の酸フルオライド類の発生を防止する効  
果を奏することができるものである。

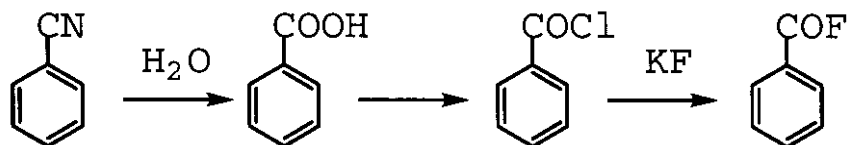
50

## 【0022】

上記芳香族化合物の酸フルオライド類の発生メカニズムは、安息香酸フルオライドを例にとれば、以下のように推定される。

## 【0023】

## 【化1】



10

## 【0024】

上記メカニズムは、反応液中に微量含まれる水分（500～1000ppm程度）によりベンゾニトリル溶媒との反応により安息香酸が生成され、さらに反応液中の塩素イオンにより置換されて安息香酸クロライド（塩化ベンゾイル）となり、フッ素化剤（フッ化カリウム等）との置換反応により安息香酸フルオライド（フッ化ベンゾイル等）を発生する（安息香酸フルオライドの発生量は、フッ素イオン換算で、ハロゲン交換反応により得られる有機フッ素化合物に対して1000～8000ppm程度）と推定される。

## 【0025】

上記推定に基づき、ハロゲン交換反応中にアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物を存在させることにより、安息香酸クロライドを分解させることができ、よって、芳香族化合物の酸フルオライド類の発生を防止することができるを見出したものである。

20

## 【0026】

上記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物としては、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等のアルカリ金属の酸化物、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等のアルカリ土類金属の酸化物、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 等のアルカリ金属の水酸化物、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ土類金属の水酸化物、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 等のアルカリ金属の炭酸化物、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等のアルカリ土類金属の炭酸化物等が例示される。この中でも、効果が高いという点から、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、特に好ましくは $\text{KOH}$ である。

30

## 【0027】

また、上記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物の添加量としては、ベンゾニトリルに対し50～1500ppm、好ましくは100～600ppmである。添加量が50ppm未満の場合には、芳香族化合物の酸フルオライド類の発生防止効果が十分ではなく、一方、1500ppmを越える場合には、出発原料に対してヒドロキシル化反応等の副反応が起こり易くなるため好ましくない。

## 【0028】

かくなる本発明の方法によって、ハロゲン交換反応中に発生する芳香族化合物の酸フルオライドの含有量を製品に対して約2000ppm以下にすることができる。このことによって、ステンレス容器などの反応器の腐蝕を防止できる。

40

## 【0029】

また、本発明において、発生防止または除去対象となり得る芳香族化合物の酸フルオライド類としては、安息香酸フルオライド以外に出発原料に含まれる微量の不純物に由来するものも対象となりうるので、例えば、テトラフルオロ安息香酸フルオライド、テトラクロロ安息香酸フルオライド、モノクロロ安息香酸フルオライド、モノフルオロ安息香酸フルオライド、ジクロロ安息香酸フルオライド、ジフルオロ安息香酸フルオライド、テトラクロロフタル酸フルオライド、テトラフルオロフタル酸フルオライド等が例示できる。

## 【0030】

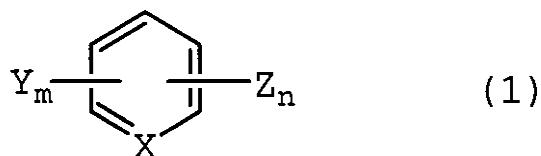
本発明における出発原料化合物であるクロルまたはブロム有機化合物は、塩素原子または臭素原子を少なくとも1つ以上有している化合物ならばすべて使用できる。また、塩素原

50

子または臭素原子の一部がすでにフッ素に置換されたものも使用できる。これらのクロルまたはブロム有機化合物のうち、クロルまたはブロム化芳香族化合物が好ましく、特に、次の一般式(1)

【0031】

【化2】



10

【0032】

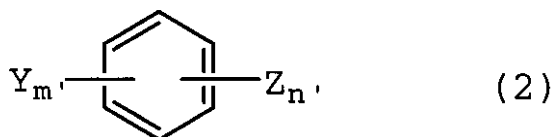
(ただし、式中、XはN、CYまたはCZ、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1~5の整数であり、nは0~4の整数であり、かつmとnの和は1~5の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が好適である。

【0033】

また、上記一般式(1)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物の中でも、一般式(2)

【0034】

【化3】



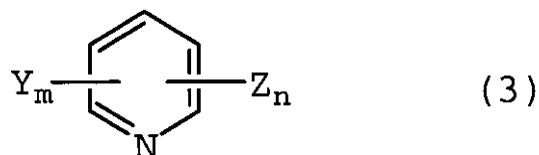
20

【0035】

(ただし、式中、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1~6の整数であり、nは0~5の整数であり、かつmとnの和は1~6の整数である。)または一般式(3)

【0036】

【化4】



30

【0037】

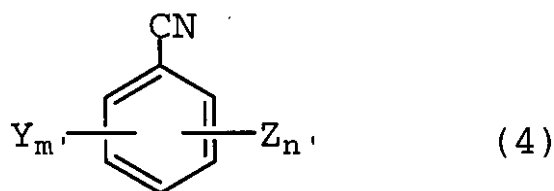
(ただし、式中、YはClまたはBr、ZはF、CNまたはNO<sub>2</sub>、mは1~5の整数であり、nは0~4の整数であり、かつmとnの和は1~5の整数である。)で示されるク

40

ロルまたはブロム化芳香族化合物が好ましい。さらに、上記一般式(2)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物の中でも、特に、一般式(4)

【0039】

【化5】



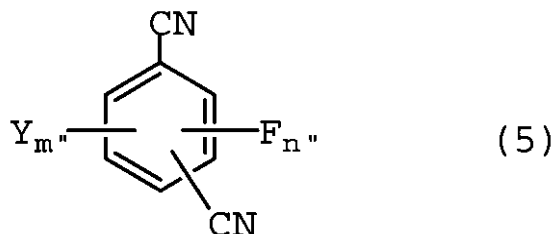
【0040】

(ただし、式中、YはClまたはBr、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)または一般式(5)

【0041】

【化6】

10



【0042】

(ただし、式中、YはClまたはBr、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつmとnの和は1～4の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が好ましい。

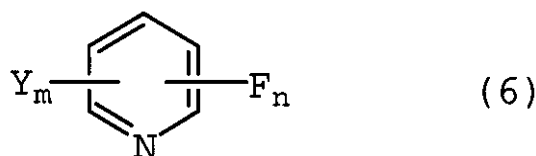
【0043】

また、上記一般式(3)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物の中でも、特に、一般式(6)

【0044】

【化7】

20



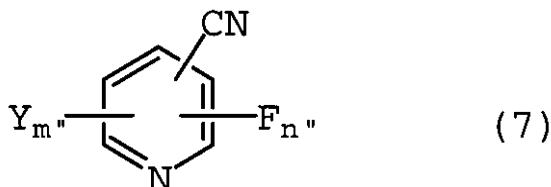
【0045】

(ただし、式中、YはClまたはBr、mは1～5の整数であり、nは0～4の整数であり、かつmとnの和は1～5の整数である。)または一般式(7)

【0046】

【化8】

30



【0047】

(ただし、式中、YはClまたはBr、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつmとnの和は1～4の整数である。)で示されるクロルまたはブロム化芳香族化合物が好ましい。

【0048】

40

50

具体的には、クロルベンゼン、ポリクロルベンゼン類、o - クロルニトロベンゼン、m - クロルニトロベンゼン、p - クロルニトロベンゼン、2, 4 - ジニトロクロルベンゼン、o - クロルベンゾニトリル、m - クロルベンゾニトリル、p - クロルベンゾニトリル、2, 6 - ジクロルベンゾニトリル、3, 5 - ジクロルベンゾニトリル、3, 5 - ジクロル - 2, 4, 6 - トリフルオロベンゾニトリル、3 - クロル - 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロベンゾニトリル、ペンタクロルベンゾニトリル、3 - クロルフタロニトリル、3, 6 - ジクロルフタロニトリル、4, 5 - ジクロルフタロニトリル、テトラクロルフタロニトリル、5 - クロルイソフタロニトリル、5 - クロル - 2, 4, 6 - トリフルオロイソフタロニトリル、テトラクロルイソフタロニトリル、1, 2 - ジクロルテレフタロニトリル、テトラクロルテレフタロニトリル、3 - クロルピリジン、2, 5 - ジクロルピリジン、2, 3, 5 - トリクロルピリジン、3, 5 - ジクロル - 2, 4, 6 - トリフルオロピリジン、ペンタクロルピリジン、5 - クロル - 3 - シアノピリジン、6 - クロル - 3 - シアノピリジン、5 - クロル - 2, 4, 6 - トリフルオロ - 3 - シアノピリジン、2, 4, 5, 6 - テトラクロル - 3 - シアノピリジン、6 - クロル - 4 - シアノピリジン、2, 3, 5, 6 - テトラクロル - 4 - シアノピリジン、3, 4, 5, 6 - テトラクロル - 2 - シアノピリジン等およびこれらの化合物の塩素の代わりに臭素原子を有する化合物が例示される。この中で特に好ましくは、ペンタクロロベンゾニトリルである。

10

## 【0049】

ハロゲン交換反応に使用されるフッ素化剤としては、一般には、フッ化セシウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム等のフッ化アルカリ金属、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等のフッ化アルカリ土類金属等が用いられ、また、場合によっては、フッ化アンチモン等の遷移金属のフッ化物も用いられる。本発明においても、一般に用いられているフッ素化剤ならばあらゆるものが使用できる。この中でも、取り扱いが容易でかつ実用上商業的に容易に入手できるフッ化アルカリ金属またはフッ化アルカリ土類金属が好ましく、特に好ましくはフッ化アルカリ金属であり、最も好ましくはフッ化カリウムである。

20

## 【0050】

上記フッ素化剤は、出発原料であるクロルまたはブロム化有機化合物中のフッ素原子により置換される塩素原子または臭素原子に対し少なくとも当量必要であり、フッ化アルカリ金属の場合、塩素原子または臭素原子に対して1 ~ 2モルの範囲が適当である。

30

## 【0051】

上記クロルまたはブロム有機化合物をベンゾニトリル溶媒中で上記フッ素化剤と反応せしめて有機フッ素化合物を製造する際には、自然発生圧下で反応させるのがよいが、特に窒素等の不活性ガスでさらに圧力を高くして反応させてもよい。通常は、190 ~ 400の温度範囲で約0 ~ 約30 kg / cm<sup>2</sup> (ゲージ圧)、好ましくは230 ~ 360の温度範囲で約1.5 ~ 約22 kg / cm<sup>2</sup> (ゲージ圧)である。

## 【0052】

反応時間は、反応温度および出発原料により異なるが、約2 ~ 48時間ぐらいが適当である。

## 【0053】

原料であるクロルまたはブロム有機化合物は、ベンゾニトリル溶媒100重量部に対して約5 ~ 約50重量部、好ましくは20 ~ 40重量部の範囲で反応系に加えるとよい。

40

## 【0054】

上記ハロゲン交換反応においては、反応温度が低くかつ反応時間が短い場合、塩素原子または臭素原子が完全に交換されていない化合物が一部生成することもあるが、溶媒であるベンゾニトリルの沸点(760 mmHg、191)に対して、例えば、ペンタフルオロベンゾニトリルの沸点(760 mmHg、161)、ペンタフルオロピリジンの沸点(760 mmHg、84)等のように目的の化合物の沸点が低い場合には、該目的化合物をストリッピングで取り出すことができ、釜には高沸点の塩素または臭素含有フッ素化合物がベンゾニトリル溶媒に溶解して残存する。この残存した回収ベンゾニトリル溶液を、

50

次の反応に溶媒として再使用することによって、未反応中間体の塩素または臭素含有フッ素化合物は、容易に目的化合物に変えることができる。このように、回収ベンゾニトリル溶媒の再使用によって、ペンタフルオロベンゾニトリル、ペンタフルオロピリジン等の目的化合物の収率を高めることができる。

【0055】

また、ハロゲン交換反応では、できるだけ無水条件下で行うのが、副反応による芳香族化合物の酸フルオライドの発生を抑えかつ反応速度を高めるために好ましい。そのため、反応に先立って、ベンゼン、トルエン等を加えて水分を共沸混合物として予め蒸留除去するのが好ましい。

【0056】

本発明では、ハロゲン交換反応において、該反応系にさらに相間移動触媒を存在させることが好ましい。すなわち、相間移動触媒を存在させると反応速度が速くなり、反応時間を短縮できる利点があるからである。相間移動触媒としては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル等のクラウン化合物、分子量300~600のポリエチレングリコール等が使用できる。この相間移動触媒の添加量としては、原料のクロルまたはブロム有機化合物1モルに対し、0.01~0.25モル、好ましくは0.05~0.20モルが適当である。

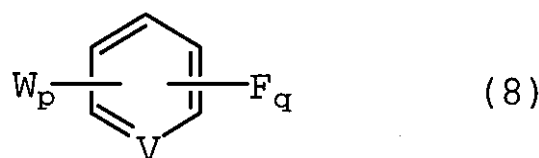
【0057】

上記ハロゲン交換反応によって得られる有機フッ素化合物としては、出発原料化合物に相当する有機フッ素化合物が得られ、これらのうちフッ素化芳香族化合物が好ましく、特に

つぎの一般式(8)

【0058】

【化9】



【0059】

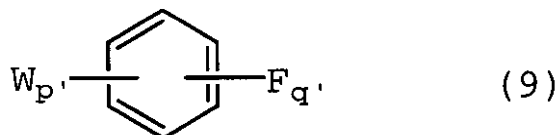
(ただし、式中、VはN、CWまたはCF、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0~4の整数であり、qは1~5の整数であり、かつpとqの和は1~5の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物が好適である。

【0060】

また、上記一般式(8)で示されるフッ素化芳香族化合物の中でも、一般式(9)

【0061】

【化10】



【0062】

(ただし、式中、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0~5の整数であり、qは1~6の整数であり、かつpとqの和は1~6の整数である。)または一般式(10)

【0063】

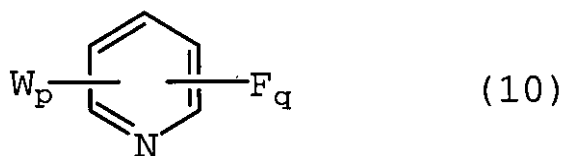
【化11】

10

20

30

40



## 【0064】

(ただし、式中、WはCl、Br、CNまたはNO<sub>2</sub>、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物が好ましい。

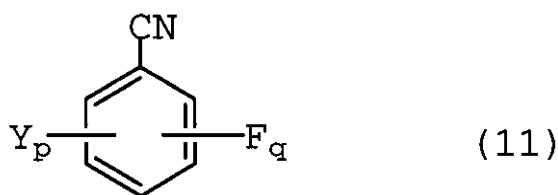
10

## 【0065】

さらに、上記一般式(9)で示されるフッ素化芳香族化合物の中でも、特に、一般式(11)

## 【0066】

## 【化12】



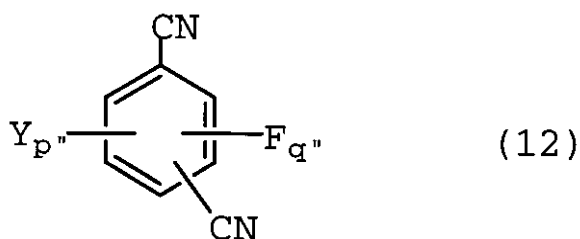
20

## 【0067】

(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)または一般式(12)

## 【0068】

## 【化13】



30

## 【0069】

(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0～3の整数であり、qは1～4の整数であり、かつpとqの和は1～4の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物が好ましい。

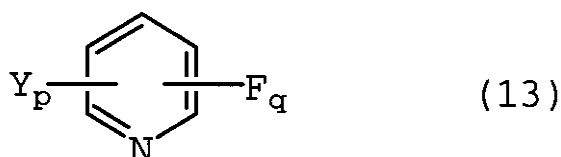
## 【0070】

また、上記一般式(10)で示されるフッ素化芳香族化合物の中でも、特に、一般式(13)

40

## 【0071】

## 【化14】



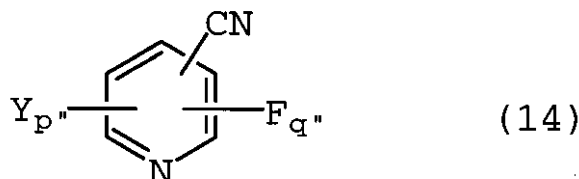
50

## 【0072】

(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0～4の整数であり、qは1～5の整数であり、かつpとqの和は1～5の整数である。)または一般式(14)

## 【0073】

## 【化15】



10

## 【0074】

(ただし、式中、YはClまたはBr、pは0～3の整数であり、qは1～4の整数であり、かつpとqの和は1～4の整数である。)で示されるフッ素化芳香族化合物が好ましい。

## 【0075】

具体的には、フルオロベンゼン、ポリフルオロベンゼン類、o-フルオロニトロベンゼン、m-フルオロニトロベンゼン、p-フルオロニトロベンゼン、2,4-ジニトロフルオロベンゼン、o-フルオロベンゼニトリル、m-フルオロベンゼニトリル、p-フルオロベンゼニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、3,5-ジフルオロベンゾニトリル、3,5-ジフルオロ-2,4,6-トリクロロベンゾニトリル、ペンタフルオロベンゾニトリル、3-フルオロフタロニトリル、3,6-ジフルオロフタロニトリル、4,5-ジフルオロフタロニトリル、テトラフルオロフタロニトリル、5-フルオロイソフタロニトリル、5-クロロ-2,4,6-トリフルオロイソフタロニトリル、テトラフルオロイソフタロニトリル、1,2-ジフルオロテレフタロニトリル、テトラフルオロテレフタロニトリル、3-フルオロピリジン、2,5-ジフルオロピリジン、2,3,5-トリフルオロピリジン、3,5-ジフルオロ-2,4,6-トリフルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、5-フルオロ-3-シアノピリジン、6-フルオロ-3-シアノピリジン、5-クロロ-2,4,6-トリフルオロ-3-シアノピリジン、6-フルオロ-4-シアノピリジン、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-シアノピリジン、3,4,5,6-テトラフルオロ-2-シアノピリジン等、農薬、医薬、染料等の合成用中間体として有用な化合物が例示される。特に好ましくはペンタフルオロベンゾニトリルである。

20

30

## 【0076】

上記ハロゲン交換反応に使用されるベンゾニトリル溶媒は、蒸留によって生成物と容易に分離でき、回収されたベンゾニトリルは、溶媒として再使用できる。

## 【0077】

次に、本発明の目的達成手段である有機フッ素化合物の製造方法の他の1つとしては、クロロまたはブロム有機化合物を、フッ素化剤と反応せしめた後に反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離することを特徴とするものである。ハロゲン交換反応後に、反応液または反応生成物を水性液で処理し、水層を分離することにより、反応液または反応生成物中に存在する微量の芳香族化合物の酸フルオライド類を効果的に除去することができるものである。

40

## 【0078】

すなわち、ハロゲン交換反応後の反応液または反応生成物に含まれる芳香族化合物の酸フルオライド類は、水と煮沸することで加水分解して安息香酸等の芳香族化合物とフッ化水素酸になる。分解生成物である安息香酸等の芳香族化合物は、冷水には難溶であるが、熱水には易溶である。そのため、煮沸処理後の処理液は目的生成物である有機フッ素化合物を含む有機層と、芳香族化合物の酸フルオライド類の分解生成物を含む水層とに分かれる。よって、高温状態にある間に水層を分離、除去することで芳香族化合物の酸フルオライド類を除去できる。

50

## 【0079】

同様に、芳香族化合物の酸フルオライド類は、酸性水性液を加え酸性物質の存在下において、加水分解され、水層側に分離される。この場合、高濃度の酸性水性液を用いることで、より低い温度でかつ短時間で加水分解可能となる（例えば、水のみでは70で24時間の処理を要するものであれば、40%硫酸では50で15時の処理でよく、70%硫酸では室温で3時間の処理すれば十分に加水分解される。）。これにより、芳香族化合物の酸フルオライド類を選択的に分離、除去することができるのである。

## 【0080】

上記反応液または反応生成物に添加することのできる水性液としては、水、酸性水性液を用いることができるが、好ましくは酸性水性液である。該酸性水性液としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸の水性液を利用することができる。特に好ましくは硫酸の水性液である。

10

## 【0081】

酸性水性液の濃度は、硫酸水性液を用いる場合、硫酸濃度として5~80%が好ましく、特に15~70%が好ましい。高濃度で行う場合、処理温度を低くでき、かつ処理時間を短縮できる。低濃度で行う場合、反応生成物自身の加水分解を抑制できる。

## 【0082】

なお、処理温度に関しては、用いる水性液の種類や濃度に応じて適宜決定されるものであるが、少なくとも酸性水性液を用いる場合には、該酸性水性液により目的生成物が加水分解を受けない程度の温度範囲で行う必要がある。というのは、この処理工程で、目的生成物が加水分解されて、水に溶解しやすくなるので、水層側に溶出し、溶出分は反応液または反応生成物から分離、除去され、収率低下につながるからである。かくして、温度範囲としては5~130、特に10~80で行うのがよい。

20

## 【0083】

また、反応液または反応生成物に対する水性液の添加量としては、水層と有機層の接触効果、酸フルオライドの加水分解の効率および水層と有機層の分離のしやすさを考慮すると、反応液または反応生成物中の有機フッ素化合物100重量部に対して30~600重量部、好ましくは50~300重量部である。かくなる目的生成物である有機フッ素化合物（合成用中間体）は、さらに酸性水性液で煮沸することで加水分解され、農薬、医薬、染料等の有用な化合物の1種としての最終生成物ないしは別異の合成用中間体となり得るが、かかる製造工程に芳香族化合物の酸フルオライド類が存在する場合、芳香族化合物の酸フルオライド類も加水分解を受けて腐蝕性物質のフッ化水素酸（フッ素イオン）を発生させ、反応装置（設備）等を腐蝕するため、当該製造工程以前に芳香族化合物の酸フルオライド類を除去する必要があるからである。かくなる酸性水性液として次工程（加水分解工程）終了後の廃酸水溶液をそのまま用いることができる。その場合、例えば、酸性物質が硫酸の場合、硫酸が含有される。また、廃酸中に残存する目的物質は、そのままリサイクルされ有効に利用できる。

30

## 【0084】

なお、ここで反応生成物とは、クロルまたはブロム有機化合物をフッ素化剤と反応せしめた後の反応液を、本発明による上記芳香族化合物の酸フルオライド類の除去手段を用いることなく、蒸留等の従来既知の手段により分離精製されて得られた目的生成物たる有機フッ素化合物を言う。よって、ここでいう反応生成物には、芳香族化合物の酸フルオライド類が含有されている。

40

## 【0085】

次に、本発明に係るペンタフルオロ安息香酸の製造方法は、（1）ペンタクロロベンゾニトリルをベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめてペンタフルオロベンゾニトリルを得、（2）得られた反応液中に存在する安息香酸フルオライドを酸性水性液を用いて加水分解せしめ水層側に分離させ、（3）ついで処理後のペンタフルオロベンゾニトリルを硫酸水溶液中で加水分解してペンタフルオロ安息香酸を製造することを特徴とする。

## 【0086】

50

上記ペンタフルオロ安息香酸の製造方法は、上述した有機フッ素化合物の製造方法を利用してなる好適な一実施形態といえる。従って、必要に応じて、芳香族化合物の酸フルオライド類を発生防止するための手段として、ハロゲン交換反応中にアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物を存在させてもよい。

【0087】

ペンタフルオロベンゾニトリルの硫酸水溶液中での加水分解反応を行う際には、常圧下で反応させるのがよいが、耐圧装置を用いて自然発生圧下で反応させてもよい。通常は、100～200の温度範囲、好ましくは130～170の温度で行うのがよい。反応時間は、反応温度、硫酸濃度によって異なるが、通常3～48時間、好ましくは5～24時間の範囲で行うのが望ましい。また、硫酸濃度は、通常は40～85%、好ましくは55

10

【0088】

反応終了後、得られたペンタフルオロ安息香酸は、室温下で硫酸水溶液への溶解性が低いので、通常、冷却後、濾過することによって硫酸水溶液から分離することができる。

【0089】

濾別されたケーキ中には、硫酸および硫酸が含まれているので水で洗浄を行うのがよい。洗浄水には、目的物質のペンタフルオロ安息香酸が溶解しているので適宜、反応液にリサイクルして使用することもできる。また、次のロットの洗浄液としても使用できる。かくなるリサイクルによってペンタフルオロ安息香酸の取得ロスを防ぐことができるし、また、廃水の量を少なくすることができる。

20

【0090】

かくなる硫酸による加水分解の方法および処理法は、フタロニトリル類、例えば、3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリルの加水分解方法にも同じように適用できる。

【0091】

以下に、図面を用いて、ペンタフルオロ安息香酸の製造方法につき説明する。

【0092】

図1は、本発明のペンタフルオロ安息香酸の製造方法に用いられる製造装置の好適な一実施形態を表す概略図である。図1に示すように、本発明のペンタフルオロ安息香酸の製造方法では、出発原料のペンタクロロベンゾニトリル(PCBN)、ベンゾニトリル(BN)溶媒、フッ素化剤(KF)、さらに必要に応じて、芳香族化合物の酸フルオライド類の発生防止目的でアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物(KOH)が各配管11～14を通じてハロゲン交換反応装置15に供給される。該反応装置15内では、ペンタクロロベンゾニトリルをベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめてペンタフルオロベンゾニトリルを得る。本反応工程の詳細に関しては、有機フッ素化合物の製造方法で説明したと同様である。特に本発明では、芳香族化合物の酸フルオライド類の発生防止の観点から、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および/または炭酸化物の存在下で反応を行うことが好ましい。これにより、ハロゲン交換時の腐蝕を防止することができる。

30

【0093】

得られた反応液は、配管16を通じて蒸発装置17に送られる。該蒸発装置17では、粗蒸留操作により、反応液から比較的分離の容易な塩化カリウム(KCl)および未反応のフッ素化剤(KF)が残渣として分離される。該残渣は、配管18を通じて除去される。本工程により、反応液から塩化カリウム(KCl)および未反応のフッ素化剤(KF)を残渣成分として分離除去することにより、次工程の蒸留工程で分離される高沸点成分を回収ベンゾニトリル溶媒として再使用することが可能となるものである。

40

【0094】

次に、反応液から残渣が除かれた分離液は、配管19を通じて精密分留装置20に送られる。該精密分留装置20では、蒸留操作により塩素原子が完全に交換されていない、3,5-ジクロル-2,4,6-トリフルオロベンゾニトリル、3-クロル-2,4,5,6-テトラフルオロベンゾニトリルのような高沸点の塩素含有フッ素化合物がベンゾニトリ

50

ル溶媒に溶解して残存する。この残存した高沸点成分は、配管 2 1 を通じて循環され、回収ベンゾニトリル溶媒として再使用される。これにより、未反応中間体の塩素含有フッ素化合物を容易に目的化合物のペンタフルオロベンゾニトリル ( P F B N ) に変えることができ、該目的化合物の収率を高めることができる。

#### 【 0 0 9 5 】

また、安息香酸フルオライドを含有するペンタフルオロベンゾニトリルの低沸点成分 ( 軽質分 ) は、配管 2 2 を通じて酸フルオライド処理装置 2 3 に送られる。該酸フルオライド処理装置 2 3 では、配管 2 4 を通じて供給される酸性水性液 ( 次工程の加水分解後の廃硫酸を用いる場合には、硫酸、 P F B N、 P F B A を含む ) を用いて、低沸点成分中に存在する安息香酸フルオライドだけを加水分解せしめ水層側に分離させる。処理後、安息香酸フルオライドの分解成分である安息香酸およびフッ化水素酸を含む水層は、配管 2 5 を通じて分離除去される。本発明の特徴部分である本操作により、安息香酸フルオライドが除かれるため、次工程でペンタフルオロベンゾニトリルを加水分解する際に、安息香酸フルオライドに起因する腐蝕性物質のフッ素イオンの発生を防止する事ができる。

10

#### 【 0 0 9 6 】

また、有機層として取り出された処理後のペンタフルオロベンゾニトリルは、配管 2 6 を通じて加水分解反応装置 2 7 に送られる。該加水分解反応装置 2 7 では、ペンタフルオロベンゾニトリルを配管 2 8 を通じて供給される硫酸水溶液 (  $H_2SO_4$  aq ) 中で加水分解してペンタフルオロ安息香酸を製造する。

#### 【 0 0 9 7 】

処理後の溶液は、配管 2 9 を介して濾過洗浄部 3 0 に送られる。該濾過洗浄部 3 0 では、処理後の溶液を濾過し、分離された濾過ケーキは、配管 3 4 を通じて送られる洗浄水 (  $H_2O$  ) で十分に洗浄し、配管 3 1 を通じて乾燥部 3 2 に送られる。該乾燥部 3 2 では、十分洗浄された濾過ケーキを乾燥し、所望のペンタフルオロ安息香酸 ( P F B A ) を得る。また、濾液の廃硫酸 ( 硫酸、 P F B N、 P F B A を含む ) は、配管 2 4 を通じて酸フルオライド処理装置 2 3 に供給され、酸性水性液として再使用することもできる。また、濾過ケーキの洗浄後の洗浄液は、配管 3 3 から配管 2 8 を介して加水分解反応装置 2 7 に送られ、反応液にリサイクルして使用することもできる。あるいは P F B A の飽和水溶液を再度、配管 3 5 を介して配管 3 4 により次のロットの洗浄液として使用することもできる。また、配管 3 6 を介して一部は、廃液として排出される。なお、かくなるペンタフルオロ安息香酸の製造方法は、フタロニトリル類、例えば、3, 4, 5, 6 - テトラクロロフタロニトリルをベンゾニトリル溶媒中でフッ素化剤と反応せしめてテトラフルオロフタロニトリルを得て、その後、3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフタロニトリルを硫酸水溶液で加水分解して、3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフタル酸を製造する方法等にも同じように適用することができる。

20

30

#### 【 0 0 9 8 】

##### 【 実施例 】

##### 実施例 1

500 cc ステンレス容器 ( S U S 3 1 6 ) のオートクレーブにベンゾニトリル 190 g、ペンタクロロベンゾニトリル 66.1 g ( 0.24 モル )、微粒子状の乾燥フッ化カリウム 83.7 g ( 1.44 モル ) および水酸化カリウム 0.084 g を仕込み、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、315 で 18 時間加熱攪拌した。反応終了後ロータリエバポレーターを使用して外温 200、真空度 20 Torr の最終条件で反応液から塩化カリウムおよび未反応のフッ化カリウムを分離した。

40

#### 【 0 0 9 9 】

分離液を精密分留装置を使用し、目的生成物ペンタフルオロベンゾニトリル ( 常圧 161 ~ 162 留分 ) 33.3 g を回収できた。回収したペンタフルオロベンゾニトリル中の安息香酸フルオライドをガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、0.039 g の安息香酸フルオライド ( 対ペンタフルオロベンゾニトリル 1170 ppm ) が含有していることが判明した。なお、ステンレス容器の腐蝕性は認められなかった。

50

## 【0100】

## 比較例 1

実施例 1 において水酸化カリウムを添加しない以外は、実施例 1 と同じように仕込み、同じように反応し、また反応後処理した。その結果目的生成物ペンタフルオロベンゾニトリル（常圧 161 ~ 162 留分）35.9 g を回収できた。回収したペンタフルオロベンゾニトリル中の安息香酸フルオライドをガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、0.21 g の安息香酸フルオライド（対ペンタフルオロベンゾニトリル 5850 ppm）が含有していることが判明した。なお、ステンレス容器に若干の腐蝕性が確認された。

## 【0101】

## 実施例 2

実施例 1 で得られたペンタフルオロベンゾニトリル 30 g に 70% 硫酸溶液 20 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層（ペンタフルオロベンゾニトリル層）と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオライドは全く検出されなかった。

10

## 【0102】

## 実施例 3

実施例 1 と同じ方法で得られたペンタフルオロベンゾニトリル 30 g（安息香酸フルオライド 1400 ppm 含有）に 50% 硫酸溶液 60 g を加え、40 で 23 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層（ペンタフルオロベンゾニトリル層）と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオライドは、0.0046 g（対ペンタフルオロベンゾニトリル 153 ppm）に減少していることが判明した。

20

## 【0103】

## 実施例 4

実施例 1 と同じ方法で得られたペンタフルオロベンゾニトリル 30 g（安息香酸フルオライド 1210 ppm 含有）に 20% 硫酸溶液 60 g を加え、50 で 24 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層（ペンタフルオロベンゾニトリル層）と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオライドは全く検出されなかった。

## 【0104】

## 実施例 5

実施例 1 と同じ方法で得られたペンタフルオロベンゾニトリル 30 g（安息香酸フルオライド 950 ppm 含有）に水 60 g を加え、70 で 24 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層（ペンタフルオロベンゾニトリル層）と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオライドは全く検出されなかった。

30

## 【0105】

## 実施例 6

実施例 4 で処理されたペンタフルオロベンゾニトリル 26.5 g および濃硫酸 35.0 g と水 36.5 g で調合された硫酸溶液を 300 cc のガラス製フラスコに仕込み、145 ~ 165 の温度で 15 時間反応した。その後得られた反応液を濾過し、分離されたケーキをペンタフルオロ安息香酸の飽和された洗浄液で十分洗浄し、ついでケーキを乾燥した。その結果ペンタフルオロ安息香酸 29.1 g を得ることができた。なお、反応後使用したガラス製のフラスコを調べた結果、失透も観察されずガラスの腐蝕は確認されなかった。

40

## 【0106】

## 比較例 2

実施例 1 と同じ方法で得られたペンタフルオロベンゾニトリル（安息香酸フルオライド 1150 ppm 含有）を用いた以外、実施例 6 と同じように仕込み、同じように反応し、また反応後処理した。その結果反応後使用したガラス製のフラスコを調べた結果、フラスコ全体に失透が観察され、明らかにガラスが腐蝕されていることが確認された。

## 【0107】

## 実施例 7

50

実施例 1 と同じ方法で得られたペンタフルオロベンゾニトリル 30 g (安息香酸フルオリド 1400 ppm) に実施例 6 で用いた、廃硫酸水溶液 60 g ( $H_2SO_4$  27.6 重量%、 $(NH_4)_2SO_4$  5.3 重量%、ペンタフルオロ安息香酸 0.7 重量%含有) を加え、50 で 24 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層 (ペンタフルオロベンゾニトリル層) と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオリドは全く検出されなかった。

【0108】

実施例 8

実施例 1 において、ペンタクロロベンゾニトリルの代わりに、3, 4, 5, 6 - テトラクロロフタロニトリル 80.0 g (0.301 モル)、また、実施例 1 における水酸化カリウムの代わりに水酸化ナトリウム 0.1 g を仕込んだ以外は、同じように仕込み、270 で 16 時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、懸濁している塩化カリウムおよび未反応のフッ化カリウムを濾過で除去した。母液のベンゾニトリル溶液をガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフタロニトリル 55.4 g および 0.018 g の安息香酸フルオリド (対 3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフタロニトリル 325 ppm) が含有していることが判明した。なお、ステンレス容器の腐蝕性は確認されなかった。

10

【0109】

比較例 3

実施例 7 において、水酸化ナトリウムを添加しない以外は、実施例 1 と同じように仕込み、同じように反応し、反応後処理また同じように分析した。その結果、母液のベンゾニトリル溶液中には 0.200 g の安息香酸フルオリド (対 3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフタロニトリル 3600 ppm) が含有していることが判明した。なお、ステンレス容器に若干の腐蝕性が確認された。

20

【0110】

実施例 9

実施例 8 で得られた母液のベンゾニトリル溶液 100 g に 70% 硫酸溶液 80 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。次に静置させた後に有機層 (ベンゾニトリル溶液層) と水層とを分離した。有機層を分析したところ、安息香酸フルオリドは全く検出されなかった。

【0111】

30

【発明の効果】

本発明により、フッ素化ハロゲン交換時の腐蝕を防止することができる。

【0112】

さらに、ハロゲン交換反応工程の次工程の加水分解工程で腐蝕性物質のフッ素イオンの発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

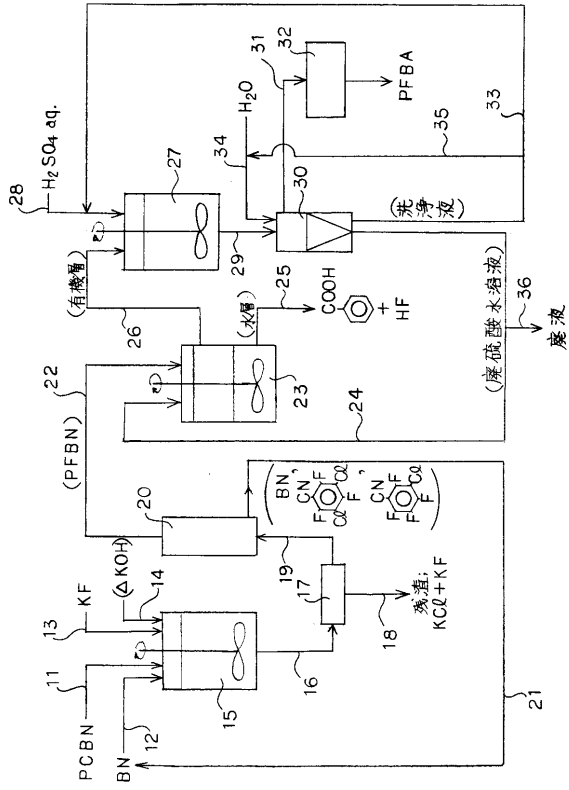
【図 1】 本発明のペンタフルオロ安息香酸の製造方法に用いられる製造装置の好適な一実施形態を表す概略図である。

【符号の説明】

11 ~ 14、16、18、19、21、22、24 ~ 26、28、29、31、33 ~ 36 ... 配管、  
15 ... ハロゲン交換反応装置、  
17 ... 蒸発装置、  
20 ... 精密分留装置、  
23 ... 酸フルオリド処理装置、  
27 ... 加水分解反応装置、  
30 ... 濾過洗浄部、  
32 ... 乾燥部。

40

【 図 1 】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 0 7 C 255/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 255/50	
<b>C 0 7 D 213/61</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 213/61	
<b>C 0 7 D 213/84</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 213/84	Z
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

- (56) 参考文献 特開昭 5 9 - 1 5 2 3 6 1 ( J P , A )  
 特開平 0 9 - 1 8 8 6 5 9 ( J P , A )  
 国際公開第 9 6 / 0 2 0 1 6 8 ( W O , A 1 )

## (58) 調査した分野 ( Int.Cl. , D B 名 )

C07B 39/00  
 C07C 63/70  
 C07C 17/20  
 C07C 25/13  
 C07C253/30  
 C07C255/50  
 C07D213/61  
 C07D213/84  
 B01J 23/04