

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/070992 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 45/63 (2006.01) *C07C 47/55* (2006.01)
C07C 45/80 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034325

(22) 国際出願日: 2021年9月17日(17.09.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-163116 2020年9月29日(29.09.2020) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村田良顕 (**MURATA, Yoshiaki**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).
森本正雄 (**MORIMOTO, Masao**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORINATED AROMATIC ALDEHYDE

(54) 発明の名称: フッ素化芳香族アルデヒドの製造方法

(57) **Abstract:** A method for producing a fluorinated aromatic aldehyde, the method including: a first step for reacting a halogenated aromatic aldehyde having a specific structure and an alkali metal fluoride while heating in the presence of a catalyst using an organic solvent having a relative permittivity of 30 or higher as a reaction solvent to obtain a fluorinated aromatic aldehyde having a specific structure; and a second step for adding water to the reaction solution containing the fluorinated aromatic aldehyde and the reaction solvent obtained in the first step, and thereby extracting and separating an organic layer that includes the fluorinated aromatic aldehyde and an aqueous layer that includes the reaction solvent and water. Provided is a method for producing a fluorinated aromatic aldehyde efficiently and inexpensively by a simple method using readily industrially available raw materials.

(57) 要約: 触媒存在下、反応溶媒として比誘電率が30以上である有機溶媒を用い、特定の構造を有するハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物とを加熱下で反応させ、特定の構造を有するフッ素化芳香族アルデヒドを得る第1工程と、第1工程で得られたフッ素化芳香族アルデヒドと前記反応溶媒を含む反応液に水を加えることによって、フッ素化芳香族アルデヒドを含む有機層と反応溶媒および水を含む水層に抽出分離する第2工程を含むフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。工業的に入手容易な原料を用い、簡便な方法で、効率的かつ安価にフッ素化芳香族アルデヒドを製造する方法を提供する。

WO 2022/070992 A1

明 細 書

発明の名称： フッ素化芳香族アルデヒドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、医薬、農薬の中間体として有用なフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] フッ素化芳香族アルデヒドを製造する方法としては、無溶媒あるいは有機溶媒存在下で、触媒およびフッ素源としてアルカリ金属フッ化物を用いて、ハロゲン化芳香族アルデヒド中のハロゲン原子をフッ素原子で置換する方法が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1～5には、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、またはクラウンエーテル類を触媒として、無溶媒で塩素化ベンズアルデヒド類からフッ素化ベンズアルデヒド類を製造する方法が開示されている。特許文献6には、第四級ホスホニウム塩を用いて、スルホラン溶媒中で塩素化ベンズアルデヒド類からフッ素化ベンズアルデヒド類を製造する方法が開示されている。

[0004] これらの方法においてフッ素源として用いられるアルカリ金属フッ化物は原料、目的物および有機溶媒に難溶であり、かつ化学量論量以上必要とされるため、通常フッ素化反応液は懸濁液となる。反応は、僅かな溶解度で溶解したアルカリ金属フッ化物により、反応溶媒中（液相）、または固液界面で進行すると考えられるため、十分な攪拌・混合を行い、原料とアルカリ金属フッ化物を高頻度で接触させる必要がある。

[0005] また、前記のハロゲン化芳香族アルデヒドをフッ素置換することによりフッ素化芳香族アルデヒドを製造する方法では、通常150℃以上の高温が必要であり、目的物以外に原料や目的物の分解あるいは副反応による不純物の副生を伴う。不純物の副生を最小限とし、フッ素化芳香族アルデヒドを高収率で得るためには、より低温かつ短時間で反応を行うことが求められている。

。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平07-051529号公報

特許文献2：特表2001-508359号公報

特許文献3：特開平11-217347号公報

特許文献4：特開2001-64290号公報

特許文献5：特許第4659948号

特許文献6：特表2001-514238号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1～5に開示されている製造方法は、無溶媒で実施されているため、フッ素化反応において攪拌が不十分となる、あるいは重厚な攪拌機が必要となる可能性がある。加えて、特許文献1～5で開示されている触媒の多くは、一般的に広く流通しているものではなく、高価であり、工業的に使用するには適当でない。

[0008] 加えて、工業的に効率良くかつ安価にフッ素化芳香族アルデヒドを製造するためには、未反応の原料や反応溶媒等を回収し、再利用することが必須である。一般的に目的物あるいは未反応の原料や反応溶媒と不純物との分離は蒸留等の操作により行われる。しかし、それらの化合物の沸点が近く、蒸留での分離が困難であったり、複雑なプロセスが必要となる場合も多い。回収した未反応の原料や反応溶媒に不純物が残留すると、再利用の際に反応阻害や不純物の蓄積等の悪影響を起こす可能性がある。そのためフッ素化反応において不純物の発生が少なく、高純度・高収率でフッ素化芳香族アルデヒドを製造でき、かつ簡便な方法で目的物、未反応原料、および反応溶媒を高品質で回収できる工業的に有用な製造方法の開発が望まれている。

[0009] 特許文献6には明細書中に反応溶媒を単離および再循環できるとの記載が

あるが、具体的な実施例については記載がない。該特許文献では、スルホラン溶媒中、 195°C でフッ素化反応を実施しており、相応の不純物が副生するが、それら不純物の分離や反応溶媒の単離・再循環の方法については言及されていない。

[0010] 以上のように、従来の方法は、工業的にフッ素化芳香族アルデヒドを製造する方法として必ずしも満足できるものではない。そこで、本発明では工業的に入手容易な原料を用い、簡便な方法で、効率的かつ安価にフッ素化芳香族アルデヒドを製造する方法を提供することを目的とする。

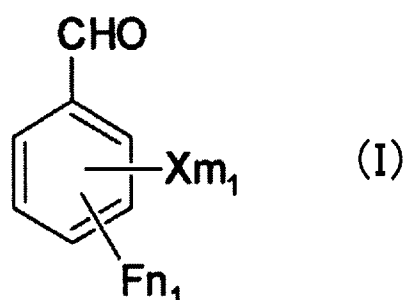
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、以下の構成とすることにより、工業的に入手容易な原料を用い、収率よくフッ素化芳香族アルデヒドを製造することができ、かつ容易な方法で未反応の原料および反応溶媒も回収、再利用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の製造方法は、以下の構成を有する。

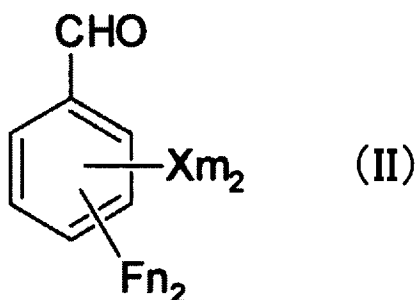
(1) 触媒存在下、比誘電率が30以上である有機溶媒を反応溶媒に用い、下記一般式(I)；

[0013] [化1]



[0014] 式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_1 は1～5の整数、 n_1 は0または1～4の整数で、 $m_1 + n_1 \leq 5$ である；で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物とを加熱下で反応させ、
下記一般式(II)；

[0015] [化2]



[0016] 式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_2 は0または1～4の整数、 n_2 は1～5の整数で、 $m_2 + n_2 \leq 5$ 、 $m_1 > m_2$ 、 $n_1 < n_2$ である；

で表されるフッ素化芳香族アルデヒドを得る第1工程と、第1工程で得られたフッ素化芳香族アルデヒドと前記反応溶媒を含む反応液に水を加えることによって、フッ素化芳香族アルデヒドを含む有機層と反応溶媒および水を含む水層に分離する第2工程を含む、フッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

(2) 前記第2工程で得られた有機層中のフッ素化芳香族アルデヒドを精製するとともに未反応の一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドを回収する第3工程および／または前記第2工程で得られた水層から、反応溶媒を回収する第4工程を含む、(1)に記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

(3) 前記第3工程で回収された未反応の一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒド、および／または第4工程で回収された反応溶媒を第1工程で再利用する、(1)または(2)に記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

発明の効果

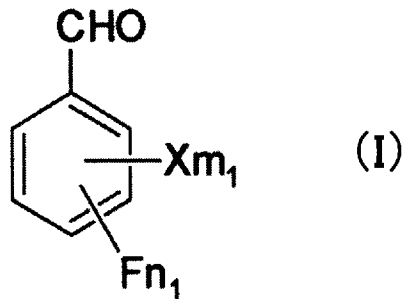
[0017] 本発明の方法によれば工業的に入手容易な原料を用い、収率よくフッ素化芳香族アルデヒドを製造することができ、かつ簡便な方法で未反応の原料および反応溶媒を回収し、再利用することが可能となる。すなわち、医薬、農薬の中間体として有用なフッ素化芳香族アルデヒドを効率的かつ安価に製造

することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の製造方法は、触媒存在下、比誘電率が30以上である有機溶媒を反応溶媒に用い、下記一般式（I）

[0019] [化3]

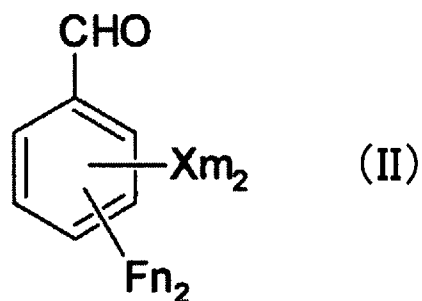


[0020] （式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_1 は1～5の整数、 n_1 は0または1～4の整数で、 $m_1 + n_1 \leq 5$ である）

で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物とを加熱下で反応させ、

下記一般式（II）

[0021] [化4]



[0022] （式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_2 は0または1～4の整数、 n_2 は1～5の整数で、 $m_2 + n_2 \leq 5$ 、 $m_1 > m_2$ 、 $n_1 < n_2$ である）

で表されるフッ素化芳香族アルデヒドを得る第1工程と、第1工程で得られ

たフッ素化芳香族アルデヒドと反応溶媒を含む反応液に水を加えることによって、フッ素化芳香族アルデヒドを含む有機層と反応溶媒および水を含む水層に分離する第2工程を含む、フッ素化芳香族アルデヒドの製造方法である。

[0023] 以下、製造方法の工程に使用する成分や条件について説明する。

[0024] 本発明の第1工程は、触媒存在下、比誘電率が30以上である有機溶媒を反応溶媒に用い、前記一般式(Ⅰ)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物とを加熱下で反応させ、前記一般式(Ⅱ)で表されるフッ素化芳香族アルデヒドを得る工程である。

[0025] 第1工程で用いられるハロゲン化芳香族アルデヒドとしては、前記一般式(Ⅰ)で表される構造を満たしていれば、いずれの化合物であっても良い。臭素化芳香族アルデヒドやヨウ素化芳香族アルデヒドは分子量が大きく、単位当りの製品を取得するために必要な原料の量が多くなり、製造コストが増加することや、臭素化芳香族アルデヒド中の臭素原子はラジカル化しやすく、臭素ラジカルとの反応に伴う不純物の副生が多くなる可能性があることから、前記一般式(Ⅰ)の式中のXは、塩素原子であることが好ましい。

[0026] 前記一般式(Ⅰ)で表される化合物としては、具体的には、2-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2,3-ジクロロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、3,4-ジクロロベンズアルデヒド、3,5-ジクロロベンズアルデヒド、2-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、3-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2,3,4-トリクロロベンズアルデヒド、2,4,5-トリクロロベンズアルデヒド、2,4,6-トリクロロベンズアルデヒド、3,4,5-トリクロロベンズアルデヒド、2,3,4,6-テトラクロロベンズアルデヒド、2,3,4,5,6-ペンタクロロベンズアルデヒドなどの塩素化芳香族アルデヒド；2-ブロモベンズアルデヒド、3-ブロモベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、2,3-ジブ

ロモベンズアルデヒド、2, 4-ジブロモベンズアルデヒド、2, 6-ジブロモベンズアルデヒド、3, 4-ジブロモベンズアルデヒド、3, 5-ジブロモベンズアルデヒド、2-ブロモ-4-フルオロベンズアルデヒド、2-ブロモ-6-フルオロベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-フルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4-トリブロモベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリブロモベンズアルデヒド、2, 4, 6-トリブロモベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリブロモベンズアルデヒド、2, 3, 4, 6-テトラブロモベンズアルデヒド、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモベンズアルデヒドなどの臭素化芳香族アルデヒド；2-ヨードベンズアルデヒド、3-ヨードベンズアルデヒド、4-ヨードベンズアルデヒド、2, 3-ジヨードベンズアルデヒド、2, 4-ジヨードベンズアルデヒド、2, 6-ジヨードベンズアルデヒド、3, 4-ジヨードベンズアルデヒド、3, 5-ジヨードベンズアルデヒド、2-ヨード-4-フルオロベンズアルデヒド、2-ヨード-6-フルオロベンズアルデヒド、3-ヨード-4-フルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4-トリヨードベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリヨードベンズアルデヒド、2, 4, 6-トリヨードベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリヨードベンズアルデヒド、2, 3, 4, 6-テトラヨードベンズアルデヒド、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヨードベンズアルデヒドなどのヨウ素化芳香族アルデヒド等が挙げられる。好ましくは、2-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2, 3-ジクロロベンズアルデヒド、2, 4-ジクロロベンズアルデヒド、2, 6-ジクロロベンズアルデヒド、3, 4-ジクロロベンズアルデヒド、3, 5-ジクロロベンズアルデヒド、2-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、3-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4-トリクロロベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリクロロベンズアルデヒド、2, 4, 6-トリクロロベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリクロロベンズアルデヒド、2, 3, 4, 6-テトラクロロベンズアルデヒド、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロベンズアルデヒドなどの塩素

化芳香族アルデヒドであり、より好ましくは、2-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、3,4-ジクロロベンズアルデヒド、2-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、3-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2,3,4-トリクロロベンズアルデヒド、2,4,5-トリクロロベンズアルデヒド、2,3,4,6-テトラクロロベンズアルデヒドであり、さらに好ましくは、2-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、3,4-ジクロロベンズアルデヒド、2-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、3-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒドが挙げられる。

[0027] 第1工程で用いられる触媒としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、クラウンエーテル、およびグリコールから選ばれた化合物が挙げられる。具体的には、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミドなどの第四級アンモニウム塩；テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルメチルホスホニウムクロリドなどの第四級ホスホニウム塩；18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、12-クラウン-4、15-クラウン-5、ジベンゾ-24-クラウン-8などのクラウンエーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのアルキレングリコール；ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコ

ールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールエーテル等が挙げられる。本発明においてはこれらの化合物をそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。好ましくはテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、18-クラウン-6、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルであり、より好ましくはテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリドおよびテトラフェニルホスホニウムブロミドから選ばれた化合物が挙げられる。

[0028] また、前記触媒の使用量としては、一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドに対して少なすぎると、反応が進行しない、あるいは著しく遅くなり、また多すぎると、副反応による不純物の副生が増加する。例えば、原料として2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用い、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、または2,6-ジフルオロベンズアルデヒドを製造する場合には、原料100mol%に対して5~50mol%が好ましく、より好ましくは10~40mol%であり、さらに好ましくは10~30mol%である。

[0029] 第1工程で用いられる反応溶媒としては、水への溶解度が高く、反応液に水を添加すると水層側に分配させることができることから、比誘電率が30以上である有機溶媒を用いる必要がある。かかる具体例としては、好ましくはスルホラン、スルホキシド、スルホン、アミド、またはピロリドンがあげられる。より好ましくはジメチルスルホキシド(比誘電率:47.2)、ジメチルスルホン(比誘電率:47.4)、スルホラン(比誘電率:43.3)、ジメチルホルムアミド(比誘電率:38.3)、ジメチルアセトアミド(比誘電率:38.9)、またはN-メチルピロリドン(比誘電率:32.

2) である。

[0030] なお、比誘電率とは、物体の誘電率と真空の誘電率との比のことであり、溶解度の指標となる。ここでは公益社団法人 日本化学会 編 “化学便覧 基礎編 改訂6版” (2021、丸善株式会社) および D. R. Lide, “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed.”, (2002) 等に記載の数値を用いることとする。

[0031] また、後述の第2工程で得られた水層から反応溶媒を回収する方法としては通常蒸留を行うが、反応溶媒の沸点が高い場合、フッ素化反応で副生した不純物が回収した反応溶媒に残留し、第1工程に再利用した際に、反応収率の低下や不純物の蓄積が発生する。そのため、第1工程で用いられる反応溶媒としては、比誘電率が30以上であり、かつ沸点が250℃以下の有機溶媒が好ましい。そのような有機溶媒としては、具体的には、ジメチルスルホキシド (沸点189℃)、ジメチルスルホン (沸点238℃)、ジメチルホルムアミド (沸点153℃)、ジメチルアセトアミド (沸点165℃)、またはN-メチルピロリドン (沸点202℃) が挙げられる。

[0032] 第1工程で用いられるアルカリ金属フッ化物は、原料、目的物および有機溶媒に難溶であり、かつ化学量論量以上必要とされる。そのため、反応溶媒が少なすぎると第1工程での反応液を十分に攪拌できず、反応が不均一になり、反応が進行しないか、著しく遅くなる場合があるため、反応溶媒は反応液を十分に攪拌できる量用いることが好ましい。例えば、原料として2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用い、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、または2,6-ジフルオロベンズアルデヒドを製造する場合、反応溶媒の使用量としては、使用するアルカリ金属フッ化物の重量に対し、0～5倍量が好ましく、特に好ましくは0.5～3倍量である。

[0033] 第1工程で用いられるアルカリ金属フッ化物としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウムが挙げられ、好ましくはフッ化カリウムであり、特に好ましくはスプレー乾燥されたフッ化カリ

ウムである。

[0034] また、前記アルカリ金属フッ化物の使用量としては、一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒド中のハロゲン原子の内、フッ素原子に置換するハロゲン原子の数に対して、0.75～1.5モル倍量となることが好ましく、より好ましくは0.75～1.25モル倍量である。例えば、原料として2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用い、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒドを製造する場合のアルカリ金属フッ化物の使用量は、2,6-ジクロロベンズアルデヒドに対して0.75～1.5モル倍量が好ましく、0.75～1.25モル倍量がより好ましい。また、原料として2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用い、2,6-ジフルオロベンズアルデヒドを製造する場合のアルカリ金属フッ化物の使用量は、2,6-ジクロロベンズアルデヒドに対して1.5～3.0モル倍量が好ましく、1.5～2.5モル倍量がより好ましい。

[0035] 本発明における第1工程では、ハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物を加熱反応させる必要がある。かかる加熱反応は、反応溶媒の沸点以下の温度で進行させることが好ましい。具体的には、100℃以上反応溶媒の沸点以下の温度が好ましく、特に好ましくは150℃以上反応溶媒の沸点以下の温度である。

[0036] 本発明の第2工程は、第1工程で得られたフッ素化芳香族アルデヒドと反応溶媒を含む反応液に水を加えることによって、フッ素化芳香族アルデヒドを含む有機層と反応溶媒および水を含む水層に分離する工程である。

[0037] 通常、フッ素化反応により得られたフッ素化芳香族アルデヒドを精製するためには蒸留が用いられるが、フッ素化反応で用いられる反応溶媒は、フッ素化芳香族アルデヒドや原料のハロゲン化芳香族アルデヒド、および副生する不純物と沸点が近いため、フッ素化反応液を直接蒸留すると、分離が不十分となる場合がある。そのため、蒸留によりフッ素化芳香族アルデヒドを精製する前に、本発明の第2工程において、第1工程により得られた反応液に水を添加することにより、フッ素化芳香族アルデヒドと反応溶媒を分離する

。

[0038] 第2工程における水の使用量としては、反応溶媒の全量を水とともに水層へ抽出できる量が含まれることが好ましい。加えて、未反応のアルカリ金属フッ化物、および反応で副生するアルカリ金属ハロゲン化物を全量溶解できる量を用いることが好ましい。水の使用量は、例えば、2, 6-ジクロロベンズアルデヒドから、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド、または2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドを製造する場合には、使用した反応溶媒の重量に対して0.5～5.0倍量が好ましく、0.5～3.0倍量がより好ましい。

[0039] また、第2工程において、有機層と水層を分離する際、抽出溶媒をさらに加えてもよい。抽出溶媒としては、一般式(Ⅰ)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒド、および一般式(Ⅱ)で表されるフッ素化芳香族アルデヒドを溶解させることができる疎水性有機溶媒であればいずれでも良い。具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエンなどが好ましい。

[0040] 本発明のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法は、前記第2工程で得られた有機層中のフッ素化芳香族アルデヒドを精製するとともに未反応の一般式(Ⅰ)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドを回収する第3工程および／または前記第2工程で得られた水層から、反応溶媒を回収する第4工程をさらに含んでもよい。

[0041] 第3工程は、前記第2工程で得られた有機層中のフッ素化芳香族アルデヒドを精製するとともに未反応のハロゲン化芳香族アルデヒド(一般式(Ⅰ))を回収する工程である。このような工程には、蒸留が好ましく用いられる。蒸留は、単蒸留および多段蒸留のいずれでも良く、連続式およびバッチ式のいずれでも良いが、より効率的に分離するためには棚段塔または充填塔のいずれかを用いることが好ましい。また常圧での蒸留であっても、減圧での蒸留であっても良いが、高温で長時間かけて蒸留すると、芳香族アルデヒドが分解または二量化等の不純化を起こすため、減圧下、低温で蒸留すること

が好ましい。

[0042] 蒸留における塔底の温度条件は、50℃以上250℃以下が好ましく、より好ましくは100℃以上220℃以下、さらに好ましくは100℃以上200℃以下である。蒸留における理論段数は10段以上が好ましく、より好ましくは20段以上、さらに好ましくは40段以上である。

[0043] 第4工程は、前記第2工程で得られた水層から、反応溶媒を回収する工程である。このような工程には、蒸留が好ましく用いられる。蒸留は単蒸留および多段蒸留のいずれでも良く、連続式およびバッチ式のいずれでも良いが、より効率的に分離するためには、棚段塔または充填塔のいずれかを用いることが好ましい。また、常圧での蒸留であっても、減圧での蒸留であっても良い。

[0044] 蒸留における温度条件は、50℃以上反応溶媒の沸点以下が好ましく、より好ましくは80℃以上反応溶媒の沸点以下、さらに好ましくは100℃以上反応溶媒の沸点以下である。蒸留における理論段数は5段以上が好ましく、より好ましくは10段以上である。

[0045] 前記第3工程で回収された未反応のハロゲン化芳香族アルデヒド（一般式（I））、および／または第4工程で回収された反応溶媒は、原料として第1工程で再利用することができる。再利用する場合には、回収されたハロゲン化芳香族アルデヒドや反応溶媒を単独で使用しても良いし、新品のものと混合して使用しても良い。

実施例

[0046] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0047] 実施例1

100mL 4つ口フラスコにスプレードライフッ化カリウム3.2g（55mmol）、およびテトラメチルアンモニウムクロリド0.5g（5mmol）を加え、60℃に昇温した後、0.7kPaまで減圧し、1時間減圧脱水を行った。減圧脱水後、窒素雰囲気下にて、2,6-ジクロロベンズア

ルデヒド 8.8 g (50 mmol) およびジメチルスルホキシド 6.0 g (77 mmol) を仕込み、160℃まで昇温し、6時間反応を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィー（以下、GCと称する）にて分析したところ、収率48%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率14%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は68%であった。

[0048] 実施例2

実施例1で得られた反応液にイオン交換水20gを添加し、攪拌後、有機層と水層に分離した。有機層への2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、2,6-ジフルオロベンズアルデヒド、および2,6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ99%であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は99%であった。

[0049] 実施例3

実施例1で得られた反応液にイオン交換水20gおよびトルエン20gを添加し、抽出を行い、有機層と水層に分離した。さらに分離した水層をトルエン20gで抽出する操作を2回繰り返した。有機層への2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、2,6-ジフルオロベンズアルデヒド、および2,6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ99%であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は99%であった。

[0050] 実施例4

スプレードライフッ化カリウムの使用量を4.4 g (75 mmol)、ジメチルスルホキシドの使用量を8.2 g (105 mmol)とした以外は実施例1と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率43%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率36%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は89%であった。さらに得られた反応液にイオン交換水20gを添加し、攪拌後、有機層と水層に分離した。有機層への2-フルオロ-6-クロロベンズアルデ

ヒド、2, 6-ジフルオロベンズアルデヒド、および2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ99%であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は99%であった。

[0051] 実施例5

スプレードライフッ化カリウムの使用量を6.4 g (110 mmol)、ジメチルスルホキシドの使用量を12.6 g (161 mmol)とした以外は実施例1と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率19%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率66%で2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は99%であった。さらに得られた反応液にイオン交換水40 gを添加し、攪拌後、有機層と水層に分離した。有機層への2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、2, 6-ジフルオロベンズアルデヒド、および2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ99%であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は99%であった。

[0052] 実施例6

185℃で4時間反応させた以外は実施例1と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率48%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率16%で2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は70%であった。さらに得られた反応液にイオン交換水20 gを添加し、攪拌後、有機層と水層に分離した。有機層への2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、2, 6-ジフルオロベンズアルデヒド、および2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ99%であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は99%であった。

[0053] 実施例7

140℃で24時間反応させた以外は実施例1と同等の操作を行った。反

応 24 時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率 39% で 2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率 6% で 2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また 2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は 51% であった。さらに得られた反応液にイオン交換水 20 g を添加し、攪拌後、有機層と水層に分離した。有機層への 2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、2, 6-ジフルオロベンズアルデヒド、および 2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの回収率はそれぞれ 99% であった。また、水層へのジメチルスルホキシド回収率は 99% であった。

[0054] 実施例 8

ジメチルスルホキシドの代わりにスルホラン 6.0 g (50 mmol) を用い、反応温度を 220℃ とした以外は実施例 1 と同等の操作を行った。反応 6 時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率 45% で 2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率 17% で 2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また 2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は 77% であった。

[0055] 実施例 9

ジメチルスルホキシドの代わりにスルホラン 12.6 g (105 mmol) を用い、反応温度を 220℃ とした以外は実施例 1 と同等の操作を行った。反応 6 時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率 24% で 2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率 34% で 2, 6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また 2, 6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は 97% であった。

[0056] 実施例 10

500 mL 4 つ口ナスフラスコにスプレードライフッ化カリウム 32.0 g (550 mmol)、およびテトラメチルアンモニウムクロリド 2.7 g (25 mmol) を加え、60℃ に昇温した後、0.7 kPa まで減圧し、1 時間減圧脱水を行った。減圧脱水後、窒素雰囲気下にて、2, 6-ジクロ

ロベンズアルデヒド 43.8 g (250 mmol)、ジメチルスルホキシド 62.5 g (800 mmol) を仕込み、160℃まで昇温し、6時間反応を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率10%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率81%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は99%であった。前記で得られた反応液にイオン交換水100gおよびトルエン100gを添加し、抽出を行い、有機層と水層に分離した。さらに分離した水層をトルエン100gで抽出する操作を2回繰り返した。前記操作で分離した水層250gをヘリパックNo. 1を充填した蒸留塔（内径10mm、充填高さ100mm、理論段数5段）の塔底に仕込み、減圧蒸留した。減圧蒸留は、圧力5kPaの下で、塔底温度を90℃まで加熱し、水を留出させた後、徐々に0.6kPaまで減圧を行い、ジメチルスルホキシドを収率84%で回収した。回収したジメチルスルホキシド中の水分は0.1重量パーセントであり、GCにて分析したジメチルスルホキシドの面積%は99.9%であった。

[0057] 実施例 11

ジメチルスルホキシドとして実施例10で得られた回収ジメチルスルホキシドを用いた以外は実施例1と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率47%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率17%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は73%であった。

[0058] 実施例 12

ジメチルスルホキシドとして実施例10で得られた回収ジメチルスルホキシドを用いた以外は実施例5と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率26%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率58%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒ

ドの転化率は97%であった。

[0059] 実施例11、12と実施例1、5との対比から、本発明の方法により回収したジメチルスルホキシドを用いても、新品のジメチルスルホキシドを用いた場合と遜色ない反応を行うことができることが分かった。

[0060] 実施例13

1000mL 4つ口ナスフラスコにスプレードライフッ化カリウム95.9g (1650mmol)、およびテトラメチルアンモニウムクロリド16.4g (150mmol)を加え、60℃に昇温した後、0.7kPaまで減圧し、1時間減圧脱水を行った。減圧脱水後、窒素雰囲気下にて、2,6-ジクロロベンズアルデヒド262.5g (1500mmol)、ジメチルスルホキシド175.8g (2250mmol)を仕込み、160℃まで昇温し、6時間反応を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率45%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率16%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は75%であった。前記で得られた反応液にイオン交換水560gを添加し、抽出を行い、有機層と水層に分離した。

[0061] 以上の操作を1バッチとし、5バッチ同様の操作を繰り返し、有機層を合計1180g取得した。得られた有機層1180gを、スルーザー社ラボパッキンEXを充填した蒸留塔（内径25mm、充填高さ1320mm、理論段数60段）の塔底に仕込み、減圧下で分別蒸留を行った。分別蒸留では、塔底圧力7.6kPaの下で、塔底温度を121℃まで加熱し、2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、および2,6-ジフルオロベンズアルデヒドをそれぞれ分別留去させた後、塔底温度を151℃まで加熱し、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、およびスルホランをそれぞれ分別留去した。以上の分別蒸留により、GCにて分析した面積%が99.0%以上である2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドの留分を収率90%で、2,6-ジフルオロベンズアルデヒドの留分を収率70%で得た。また、GCにて分

析した面積％が99.0％以上である2,6-ジクロロベンズアルデヒドの留分を収率74％で回収した。

[0062] 実施例14

2,6-ジクロロベンズアルデヒドとして実施例13で得られた回収2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用いた以外は実施例1と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率48％で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率18％で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は72％であった。

[0063] 実施例15

2,6-ジクロロベンズアルデヒドとして実施例13で得られた回収2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用いた以外は実施例5と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率17％で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率66％で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は99％であった。

[0064] 実施例14、15と実施例1、5との対比から、本発明の方法により回収した2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用いても、新品の2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用いた場合と遜色ない反応を行うことができることが分かった。

[0065] 実施例16

1000mL 4つ口ナスフラスコにスプレードライフッ化カリウム127.8g (2200mmol)、およびテトラメチルアンモニウムクロリド11.0g (100mmol)を加え、60℃に昇温した後、0.7kPaまで減圧し、1時間減圧脱水を行った。減圧脱水後、窒素雰囲気下にて、2,6-ジクロロベンズアルデヒド175.0g (1000mmol)、ジメチルスルホキシド250g (3200mmol)を仕込み、160℃まで昇温し、6時間反応を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィー

一にて分析したところ、収率12%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率64%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は99%であった。前記で得られた反応液にイオン交換水650gを添加し、抽出を行い、有機層と水層に分離した。以上の操作を1バッチとし、6バッチ同様の操作を繰り返し、有機層を合計825g取得した。得られた有機層740gを、スルーザー社ラボパッキンEXを充填した蒸留塔（内径25mm、充填高さ1320mm、理論段数60段）の塔底に仕込み、減圧下で分別蒸留を行った。分別蒸留では、塔底圧力8.8kPaの下で、塔底温度を125℃まで加熱し、2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、および2,6-ジフルオロベンズアルデヒドをそれぞれ分別留去させた後、塔底温度を170℃まで加熱し、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、およびスルホランをそれぞれ分別留去した。以上の分別蒸留により、GCにて分析した面積%が99.0%以上である2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドの留分を収率90%で、2,6-ジフルオロベンズアルデヒドの留分を収率30%で得た。

[0066] 比較例1

1000mL4つ口ナスフラスコにスプレードライフッ化カリウム70.3g（1210mmol）、およびテトラメチルアンモニウムクロリド12.1g（110mmol）を加え、60℃に昇温した後、0.7kPaまで減圧し、1時間減圧脱水を行った。減圧脱水後、窒素雰囲気下にて、2,6-ジクロロベンズアルデヒド192.5g（1100mmol）、スルホラン132.2g（1100mmol）を仕込み、220℃まで昇温し、6時間反応を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率44%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率20%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は78%であった。前記で得られた反応液にトルエン150gを添加し、ろ過を行い、不溶分を濾別

した。以上の操作を1バッチとし、4バッチ同様の操作を繰り返し、ろ液を合計1790g取得した。得られたろ液1790gを2000mLナスフラスコに加え、ナスフラスコ内温90℃、圧力3kPaで単蒸留し、トルエンを留去した。トルエン留去後のろ液1000mLを、スルーザー社ラボパッキングEXを充填した蒸留塔（内径25mm、充填高さ1320mm、理論段数60段）の塔底に仕込み、減圧下で分別蒸留を行った。分別蒸留では、塔底圧力0.9kPaの下で、塔底温度を128℃まで加熱し、2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒド、および2,6-ジフルオロベンズアルデヒドをそれぞれ分別留去させた後、塔底圧力を1.6kPaとし、塔底温度を152℃まで加熱し、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、およびスルホランをそれぞれ分別留去した。以上の分別蒸留により、GCにて分析した面積%が99.0%以上である2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドの留分を収率81%で、2,6-ジフルオロベンズアルデヒドの留分を収率67%で得た。また、GCにて分析した面積%が98.0%以上である2,6-ジクロロベンズアルデヒドの留分を収率77%で、GCにて分析した面積%が98.0%以上であるスルホランの留分を収率47%で回収した。

[0067] 参考例1

比較例1で蒸留回収したスルホランを原料とした以外は、実施例8と同等の操作を行った。反応6時間後の反応液を、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、収率44%で2-フルオロ-6-クロロベンズアルデヒドが生成し、収率4%で2,6-ジフルオロベンズアルデヒドが生成していた。また2,6-ジクロロベンズアルデヒドの転化率は62%であった。比較例1で蒸留回収したスルホランには不純物が含まれるため、実施例8と比較して目的物の収率が低下したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明で製造されるフッ素化芳香族アルデヒドは、医薬、農薬の中間体として有用である。

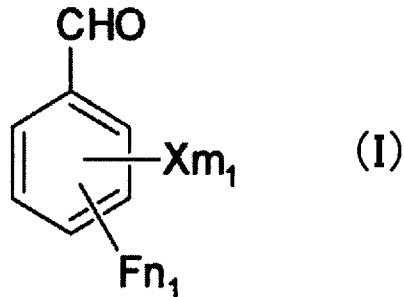
請求の範囲

[請求項1] 触媒存在下、比誘電率が30以上である有機溶媒を反応溶媒に用い

、

下記一般式（I）；

[化1]

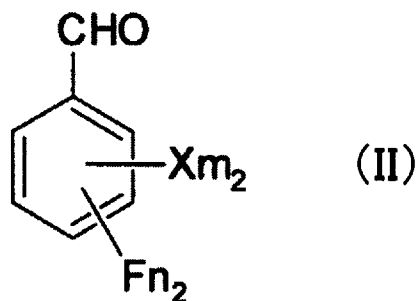


式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_1 は1～5の整数、 n_1 は0または1～4の整数で、 $m_1 + n_1 \leq 5$ である；

で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドとアルカリ金属フッ化物を加熱下で反応させ、

下記一般式（II）；

[化2]



式中のXは同一または異なる塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子、 m_2 は0または1～4の整数、 n_2 は1～5の整数で、 $m_2 + n_2 \leq 5$ 、 $m_1 > m_2$ 、 $n_1 < n_2$ である；

で表されるフッ素化芳香族アルデヒドを得る第1工程と、第1工程で

得られたフッ素化芳香族アルデヒドと前記反応溶媒を含む反応液に水を加えることによって、フッ素化芳香族アルデヒドを含む有機層と反応溶媒および水を含む水層に抽出分離する第2工程を含む、フッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項2] 前記第2工程で得られた有機層中のフッ素化芳香族アルデヒドを精製するとともに未反応の一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドを回収する第3工程および／または前記第2工程で得られた水層から、反応溶媒を回収する第4工程を含む、請求項1に記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項3] 前記第3工程で回収された未反応の一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒド、および／または第4工程で回収された反応溶媒を第1工程で再利用する、請求項2に記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項4] 前記一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族アルデヒドにおいて、式中のXが塩素原子である請求項1～3のいずれかに記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項5] 前記第1工程で使用される触媒が、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、クラウンエーテルおよびグリコールから選ばれた化合物を単独あるいは2種以上組み合わせたものである請求項1～4のいずれかに記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項6] 前記第1工程で使用される比誘電率が30以上である有機溶媒がジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、またはN-メチルピロリドンである請求項1～5のいずれかに記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項7] 前記第1工程で使用される比誘電率が30以上である有機溶媒の沸点が250℃以下である請求項1～6のいずれかに記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

[請求項8] 前記第1工程で使用されるアルカリ金属フッ化物がフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、またはフッ化ルビジウムである請求項1～7のいずれかに記載のフッ素化芳香族アルデヒドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 45/63**(2006.01)i; **C07C 45/80**(2006.01)i; **C07C 47/55**(2006.01)i

FI: C07C45/63; C07C45/80; C07C47/55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C45/63; C07C45/80; C07C47/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN); REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-514238 A (AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH & CO. KG) 11 September 2001 (2001-09-11) claims 1-29, page 32, lines 17-24, table 2, no. 9	1-8
Y	JP 2002-502690 A (ALBEMARLE CORPORATION) 29 January 2002 (2002-01-29) claims 1-2, paragraphs [0018], [0033]	1-8
A	BANKS, R. Eric et al. "HALEX" fluorination of chlorinated benzaldehydes and benzoyl chlorides. Journal of Fluorine Chemistry., 1990, vol. 46, no. 3, pp. 529-537 entire text	1-8
A	JP 5-213810 A (HOECHST AG) 24 August 1993 (1993-08-24) entire text	1-8
A	JP 63-122643 A (HOECHST AG) 26 May 1988 (1988-05-26) entire text	1-8
A	JP 8-92148 A (IHARA CHEM IND CO LTD) 09 April 1996 (1996-04-09) entire text	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2021

Date of mailing of the international search report

16 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034325**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-188093 A (BAYER AG) 25 July 1995 (1995-07-25) entire text	1-8
A	JP 5-194303 A (IHARA CHEM IND CO LTD) 03 August 1993 (1993-08-03) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034325

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2001-514238	A	11 September 2001	WO	1999/011588	A1	
				claims 1-29, page 29, lines 18-27, page 34, table 1, no. 9			
				US	6166242	A	
				CN	1268936	A	
JP	2002-502690	A	29 January 2002	WO	1999/040052	A1	
				claims 1-2, page 7, line 23 to page 8, line 19, page 12, lines 18-26			
				US	6215032	B1	
JP	5-213810	A	24 August 1993	US	5191126	A	
				entire text			
				EP	523668	A2	
				KR	10-1993-0002295	A	
JP	63-122643	A	26 May 1988	US	5227531	A	
				entire text			
				EP	265854	A1	
				DE	3637156	A	
JP	8-92148	A	09 April 1996	(Family: none)			
JP	7-188093	A	25 July 1995	US	5489715	A	
				entire text			
				EP	653412	A1	
				DE	4338525	A	
JP	5-194303	A	03 August 1993	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 45/63(2006.01)i; C07C 45/80(2006.01)i; C07C 47/55(2006.01)i FI: C07C45/63; C07C45/80; C07C47/55		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C45/63; C07C45/80; C07C47/55		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CASREACT (STN); REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-514238 A (アヴェンティス・リサーチ・ウント・テクノロジーズ・ゲーエム ペーハー・ウント・コー・カーゲー) 11.09.2001 (2001 - 09 - 11) 請求項1-29, 第32頁第17-24行, [表2]のNo.9	1-8
Y	JP 2002-502690 A (アルベマール・コーポレーション) 29.01.2002 (2002 - 01 - 29) 請求項1-2, [0018], [0033]	1-8
A	BANKS, R. Eric et al., "HALEX" fluorination of chlorinated benzaldehydes and benzoyl chlorides, Journal of Fluorine Chemistry, 1990, Vo.46, No.3, p.529-537 全文	1-8
A	JP 5-213810 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 24.08.1993 (1993 - 08 - 24) 全文	1-8
A	JP 63-122643 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 26.05.1988 (1988 - 05 - 26) 全文	1-8
A	JP 8-92148 A (イハラケミカル工業株式会社) 09.04.1996 (1996 - 04 - 09) 全文	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの "E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの "L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 "T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの "X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの "Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの "&" 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.10.2021		国際調査報告の発送日 16.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 武貞 亜弓 4H 3130 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-188093 A (パイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 25.07.1995 (1995 - 07 - 25) 全文	1-8
A	JP 5-194303 A (イハラケミカル工業株式会社) 03.08.1993 (1993 - 08 - 03) 全文	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034325

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-514238	A	11.09.2001	WO 1999/011588 A1 請求項1-29, 第29頁第18-27 行, 第34頁表1のNo.9 US 6166242 A CN 1268936 A	
JP	2002-502690	A	29.01.2002	WO 1999/040052 A1 請求項1-2, 第7頁第23行-第 8頁第19行, 第12頁第18-26 行 US 6215032 B1	
JP	5-213810	A	24.08.1993	US 5191126 A 全文 EP 523668 A2 KR 10-1993-0002295 A	
JP	63-122643	A	26.05.1988	US 5227531 A 全文 EP 265854 A1 DE 3637156 A	
JP	8-92148	A	09.04.1996	(ファミリーなし)	
JP	7-188093	A	25.07.1995	US 5489715 A 全文 EP 653412 A1 DE 4338525 A	
JP	5-194303	A	03.08.1993	(ファミリーなし)	