

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4635251号
(P4635251)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 9/94 (2006.01)

C O 7 F 9/94 C S P

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-380742 (P2004-380742)
 (22) 出願日 平成16年12月28日 (2004.12.28)
 (65) 公開番号 特開2006-182739 (P2006-182739A)
 (43) 公開日 平成18年7月13日 (2006.7.13)
 審査請求日 平成19年5月8日 (2007.5.8)

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (72) 発明者 島田 茂
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
 人産業技術総合研究所つくばセンター内
 (72) 発明者 包 明
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
 人 産業技術総合研究所つくばセンター内
 審査官 関 美祝

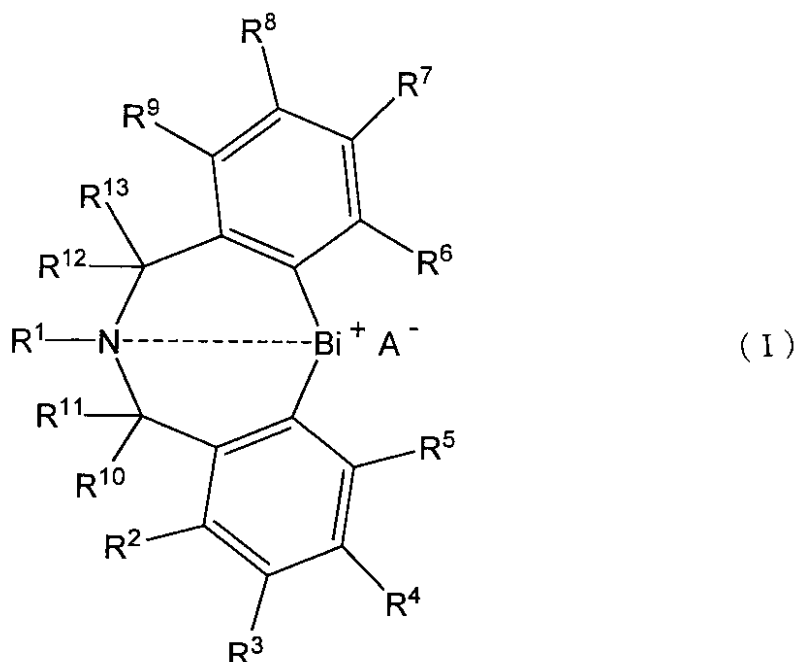
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ピスマス化合物およびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

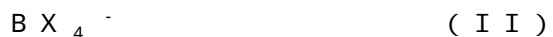
【請求項1】

一般式 (I)



10

(式中、 R^1 はフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 3 - 10 のシクロアルキル基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 10 のアルキル基またはフェニル基、 A^- は、一般式 (II)



(式中、B はホウ素原子、X はフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

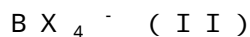
で表されるアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドアニオン、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンまたはヘキサフルオロホスフェートアニオンを示す。

30

で表される有機ビスマス化合物。

【請求項 2】

一般式 (I) において、 A^- が一般式 (II)

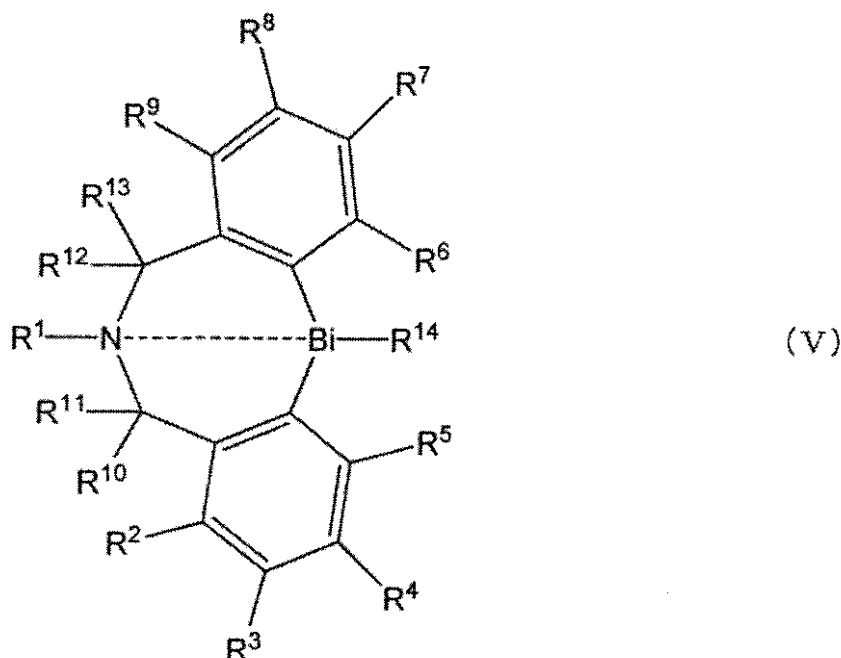


(式中、B はホウ素原子、X はフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである請求項 1 に記載の有機ビスマス化合物。

【請求項 3】

一般式 (V)



10

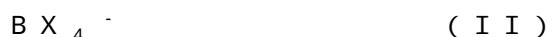
(式中、 R^1 はフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 3 - 10 のシクロアルキル基、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 10 のアルキル基またはフェニル基、 R^{14} は炭素数 1 - 20 のアルキル基、または炭素数 1 - 10 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

20

で表されるビスマス化合物と、一般式 (VI)



(式中、 $(HLn)^+$ は中性分子で配位されたプロトン(ここで、L はプロトンに配位する中性分子、n は該中性分子の数を示す)、 A^- は、一般式 (II)



30

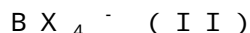
(式中、B はホウ素原子、X はフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドアニオン、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンまたはヘキサフルオロホスフェートアニオンを示す。]

で表される化合物を反応させることを特徴とする請求項 1 記載の一般式 (I) で表される有機ビスマス化合物の製造方法。

【請求項 4】

一般式 (VI) において、 A^- が一般式 (II)



40

(式中、B はホウ素原子、X はフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医農薬や有機材料およびその中間体などの合成触媒として有用なビスマス化合物およびその製造法に関するものである。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

5, 6, 7, 12 テトラヒドロジベンゾ[c, f] [1, 5] アザピスモシン骨格を持つピスマス化合物は既に報告されているが(特許文献1 - 2、非特許文献1 - 5 参照)、いずれも共有結合で構成される中性化合物であり、ルイス酸触媒として利用可能なカチオン性ピスマス部位を持つイオン性化合物は知られていない。

【 0 0 0 3 】

【特許文献1】特開2000 - 355511号公報

【特許文献2】特開2004 - 137165号公報

【非特許文献1】Tetrahedron Lett. 30 p 4841 (1989)

【非特許文献2】Chem. Lett. p 861 (1991)

【非特許文献3】Angew. Chem. Int. Ed. 42 p 1845 (2003)

【非特許文献4】J. Organomet. Chem. 689 p 3012 (2004)

【非特許文献5】Synlett p 1921 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、有機化学品の製造触媒として有用な有機ピスマス化合物およびその製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

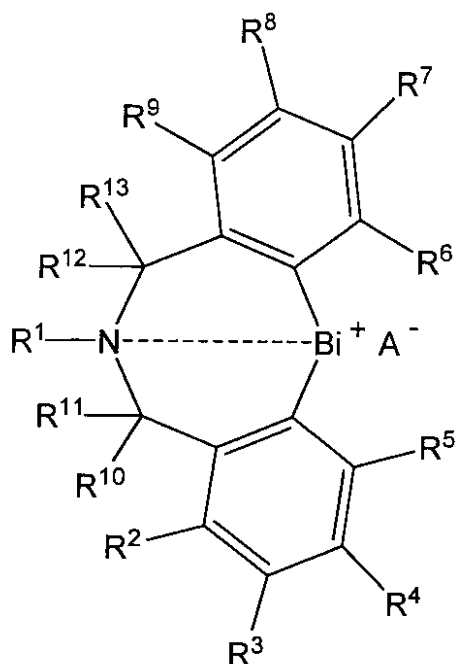
【 0 0 0 5 】

本発明者らは、有機ピスマス化合物について鋭意研究を重ねた結果、ある種の環状有機ピスマスカチオン部位と配位性の低いアニオン部位からなるイオン性有機ピスマス化合物をある種の置換反応で合成できることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

(1) 一般式 (I)



(式中、R¹ はフェニル基で置換されていてもよい炭素数1 - 20のアルキル基または炭素数1 - 10のアルキル基で置換されていてもよい炭素数3 - 10のシクロアルキル基、R² ~ R⁹ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1 - 20のアルキル基または炭素数1 - 10のアルコキシ基、R¹⁰ ~ R¹³ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数1 - 10のアルキル基またはフェニル基、A⁻ は配位性の低いアニオ

ンを示す)

で表される有機ビスマス化合物。

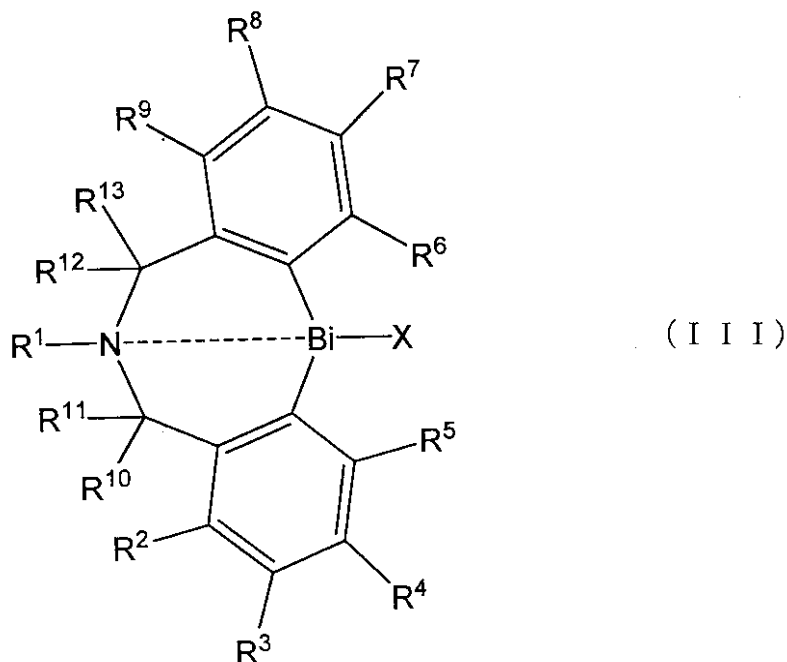
(2) 一般式 (I) において、 A^- が一般式 (II)



(式中、Bはホウ素原子、Xはフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである前記(1)に記載の有機ビスマス化合物。

(3) 一般式 (III)



(式中、 R^1 はフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 3 - 10 のシクロアルキル基、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 10 のアルキル基またはフェニル基、Xは脱離基を示す)

で表されるビスマス化合物と、一般式 (IV)



(式中、Mはアルカリ金属原子、 A^- は配位性の低いアニオンを示す)

で表される化合物を反応させることを特徴とする前項一般式 (I) で表される有機ビスマス化合物の製造方法。

(4) 一般式 (IV) において、 A^- が一般式 (II)



(式中、Bはホウ素原子、Xはフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである前記(3)に記載の製造方法。

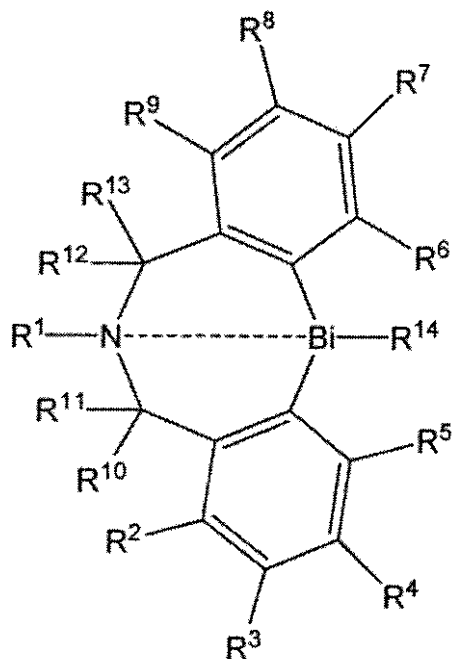
(5) 一般式 (V)

10

20

30

40



(V)

10

(式中、 R^1 はフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 3 - 10 のシクロアルキル基、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 10 のアルキル基またはフェニル基、 R^{14} は炭素数 1 - 20 のアルキル基、または炭素数 1 - 10 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

20

で表されるビスマス化合物と、一般式 (VI)



(式中、 $(HLn)^+$ は中性分子で配位されたプロトン(ここで、L はプロトンに配位する中性分子、n は該中性分子の数を示す)、 A^- は配位性の低いアニオンを示す)

で表される化合物を反応させることを特徴とする前項一般式 (I) で表される有機ビスマス化合物の製造方法。

30

(6) 一般式 (VI) において、 A^- が一般式 (II)



(式中、B はホウ素原子、X はフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである前記 (5) に記載の製造方法。

【0007】

本発明における一般式 (I) で示される有機ビスマス化合物において、 R^1 は、炭素数 1 - 20 のアルキル基(該アルキル基はフェニル基で置換されていてもよい)または炭素数 1 - 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 3 - 10 のシクロアルキル基であって、例えばメチル、エチル、プロピル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシルなどのアルキル基や、ベンジル、2-フェニルエチルなどのフェニル置換アルキル基や、シクロペンチル、シクロヘキシル、4,4-ジメチルシクロヘキシルなどのシクロアルキル基が挙げられる。また、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 - 20 のアルキル基または炭素数 1 - 10 のアルコキシ基であって、例えば水素原子やメチル、エチル、プロピル、t-ブチルなどのアルキル基やメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基が挙げられる。また、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 - 10 のアルキル基またはフェニル基であって、例えば水素原子やメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基やベンジル、2-フェニルエチルなどのフェニル置換アルキル基やフェニル基が挙げられる。また、A

40

50

\cdot は配位性の低いアニオンであって、好ましくは一般式 (I I)



(式中、Bはホウ素原子、Xはフッ素原子、またはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)

で表されるアニオンである。A $^-$ で示されるアニオンを例示すると、テトラフルオロボレートアニオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン、テトラキス{3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレートアニオン、テトラフェニルボレートアニオンなどのボレートアニオン、その他ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドアニオン、ヘキサフルオロアンチモネートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオンなどが挙げられる。

【0008】

次に、前記(3)に記載の製造方法における一方の原料は、前記一般式(I I I)で表される脱離基を有するピスマス化合物であって、R 1 ~ R 13 は、前記したと同じ意味を有し、Xは脱離基であって、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子などが挙げられる。

【0009】

次に、前記(3)に記載の製造方法におけるもう一方の原料は、一般式(I V)



で表され、Mはアルカリ金属であって、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムが挙げられ、A $^-$ は前記したと同じ意味を有する。

【0010】

また、前記(5)に記載の製造方法における一方の原料は一般式(V)で示され、R 1 ~ R 13 は前記したと同じ意味を有し、R 14 はフェニル基(該フェニル基は炭素数1 - 10のアルキル基や炭素数1 - 10のアルコキシ基で置換されていてもよい)や炭素数1 - 20のアルキル基であって、例えばフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基などが挙げられる。

また、前記(5)に記載の製造方法におけるもう一方の原料のプロトン酸は一般式(V I)で示され、A $^-$ は前記したと同じ意味を有し、プロトンには反応に悪影響を与えない中性分子Lが配位していてもよい。Lとしては例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、水などが挙げられ、中性分子Lの配位数nは0 ~ 4の整数であるのが好ましい。

【0011】

前記(3)に記載の製造方法において、一般式(I I I)と一般式(I V)で示される2つの原料の混合比は反応の経済性を考慮するとモル比で1 : 1あるいはその付近とするのが好ましいが、一方の原料を過剰に用いることもでき、2つの原料の比はモル比で1 : 2 ~ 2 : 1の範囲とするのがよい。反応温度は、通常、-100 から +100 の範囲で選ばれるが、経済性や反応の選択性を考慮すると-30 から 30 の範囲とするのが好ましい。反応は、溶媒を使用して行うのが好ましい。溶媒としては、例えば塩素化炭化水素系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系などが挙げられるが、中でも塩素化炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系が好ましく、具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン等が例示される。

【0012】

また、前記(5)に記載の製造方法において、一般式(V)と一般式(V I)で示される2つの原料の混合比は反応の経済性を考えるとモル比で1 : 1あるいはその付近とするのが好ましいが、一方の原料を過剰に用いることもでき、2つの原料の比はモル比で1 : 2 ~ 2 : 1の範囲とするのがよい。反応温度は、通常、-100 から +100 の範囲で選ばれるが、経済性や反応の選択性を考慮すると-80 から 30 の範囲とするのが好ましい。反応は、溶媒を使用して行うのが好ましい。溶媒としては、例えばエーテル系、

10

20

30

40

50

塩素化炭化水素系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系などが挙げられ、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエンなどが例示される。

【0013】

反応生成混合物から所望の目的生成物を分離するには、再結晶、溶媒抽出、昇華などの通常分離精製方法を適用することにより容易に達成される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、簡易な方法によりルイス酸触媒として有用な有機ビスマス化合物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0015】

次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0016】

6-t-ブチル-5,6,7,12-テトラヒドロジベンゾ[c,f][1,5]アザビスモシントラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの合成

6-t-ブチル-12-フェニル-5,6,7,12-テトラヒドロジベンゾ[c,f][1,5]アザビスモシン 268 mg (0.50 mmol) のエーテル溶液 (10 ml) を窒素雰囲気下 -78 に冷却し、そこに $[H(OEt)_2]_2 [B(C_6F_5)_4]$ 414 mg (0.5 mmol) のエーテル溶液を滴下し、同温度で2時間攪拌した。その後、自然に室温まで昇温し、減圧下溶媒を留去した。ジクロロメタン/ヘキサン混合溶媒により再結晶することにより表題化合物を 450 mg (収率 79%) 得た。

20

このようにして得られた生成物の化学構造は元素分析、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、単結晶X線構造解析により確認した。

元素分析：

計算値 ($C_{42}H_{21}BBiF_{20}N$) C, 44.27; H, 1.86; N, 1.23

実測値 C, 44.19; H, 2.13; N, 1.11

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2):

8.12 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.53 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 5.00 (d, J = 15.6 Hz, 2H), 4.72 (d, J = 15.6 Hz, 2H), 1.46 (s, 9H)

30

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2):

184.0, 155.3, 148.6 (d, $J_{CF} = 241.0$ Hz), 138.7 (d, $J_{CF} = 242.1$ Hz), 138.0, 136.7 (d, $J_{CF} = 243.1$ Hz), 132.8, 130.3, 129.5, 124.6 (bs), 66.5, 65.7, 28.6;

IR (KBr): 2978, 1644, 1514, 1464, 1275, 1086, 980, 756 cm^{-1}

40

単結晶X線構造解析で得られた構造図を図1に示す。

【実施例2】

【0017】

6-t-ブチル-5,6,7,12-テトラヒドロジベンゾ[c,f][1,5]アザビスモシントラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを触媒として用いた1,5ジフェニル-3-ヒドロキシ-1-ペンタノンの合成

6-t-ブチル-5,6,7,12-テトラヒドロジベンゾ[c,f][1,5]アザビスモシントラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 57 mg (0.05 mmol) を 3 ml のジクロロメタンに溶解し、-78 に冷却後 1-フェニル-1-トリメチルシロキシエテン 192 mg (1.0 mmol) および 3-フェニルプロパナール 134 m

50

g (1 . 0 m m o l) を滴下した。その後、反応混合物を 5 時間かけて室温まで昇温し、室温で 3 時間撹拌した。反応混合物を水洗後分液し、水層を酢酸エチル 1 0 m l で抽出し、有機層を合わせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより 2 1 8 m g (収率 8 6 %) で 1、5 ジフェニル 3 ヒドロキシ 1 ペンタノンを得た。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ を文献値と比較することにより構造を確認した。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 1 8 】

本発明は、簡便な方法によりルイス酸触媒として利用可能な新規有機ビスマス化合物を与えるものであり、有機化学品の精密製造触媒として工業的にも有用である。

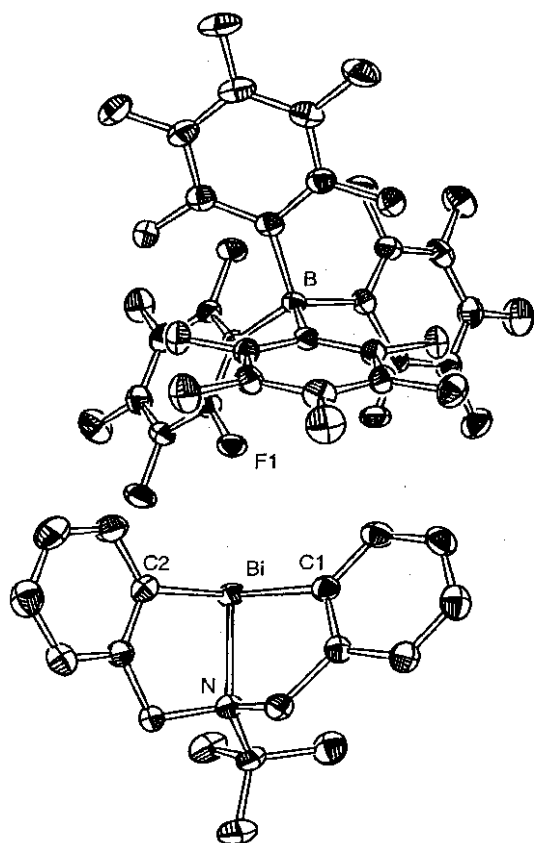
10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】実施例 1 の目的生成化合物の構造図

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-261582(JP,A)
特開2004-137165(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/94

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)

JMEDPLUS(JDreamII)

JST7580(JDreamII)