

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5381257号  
(P5381257)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

C07F 5/04 (2006.01)  
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07F 5/04  
C07B 61/00 300

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-94891 (P2009-94891)  
 (22) 出願日 平成21年4月9日 (2009.4.9)  
 (65) 公開番号 特開2010-241764 (P2010-241764A)  
 (43) 公開日 平成22年10月28日 (2010.10.28)  
 審査請求日 平成24年3月5日 (2012.3.5)

(73) 特許権者 502145313  
 ユニマテック株式会社  
 東京都港区芝大門1-12-15  
 (74) 代理人 100066005  
 弁理士 吉田 俊夫  
 (74) 代理人 100114351  
 弁理士 吉田 和子  
 (72) 発明者 斎藤 智  
 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2  
 ユニマテック株式会社内

審査官 井上 典之

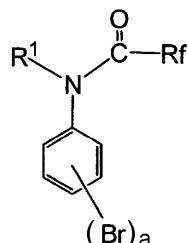
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

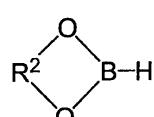
【請求項 1】

一般式



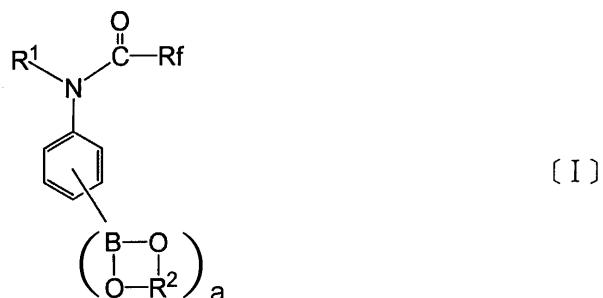
〔III〕

(ここで、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、mは1または2である)で表されるプロモアニリンの含フッ素アノリド化合物を、ニッケル触媒および塩基性化合物存在下で、一般式



〔II〕

(ここで、R²は炭素数2~10の直鎖状または分岐状の2価脂肪族炭化水素基である)で表されるジアルコキシボランと反応させることを特徴とする、一般式



(ここで、R<sup>1</sup>、Rf、R<sup>2</sup>およびaは前記定義と同じである)で表される含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

10

**【請求項 2】**

一般式



(ここで、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、aは1または2である)で表されるプロモアニリンを、パーフルオロアルキル基の炭素数が1~3のパーフルオロカルボン酸ハライドまたはパーフルオロカルボン酸無水物でアシル化反応させ、アミド化した含フッ素アニリド化合物〔III〕が用いられた請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

20

**【請求項 3】**

R<sup>1</sup>がメチル基であるプロモアニリンの含フッ素アニリド化合物〔III〕が用いられた請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

**【請求項 4】**

Rf基がトリフルオロメチル基であるプロモアニリンの含フッ素アニリド化合物〔III〕が用いられた請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

30

**【請求項 5】**

ジアルコキシボラン〔II〕として4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランが用いられた請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

**【請求項 6】**

ニッケル触媒が〔1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ジクロロニッケルである請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

**【請求項 7】**

塩基性化合物がトリエチルアミンである請求項1記載の含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

40

**【技術分野】**

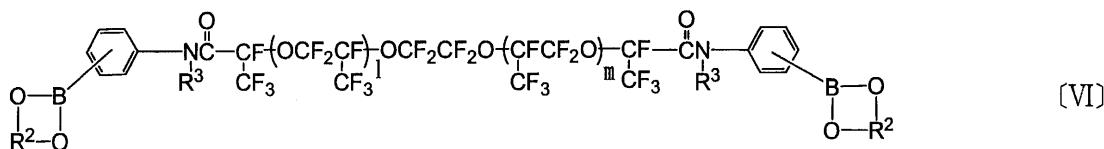
**【0001】**

本発明は、含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、含フッ素アニリド化合物を出発物質とする含フッ素ボロン酸エステル化合物の製造方法に関する。

**【背景技術】**

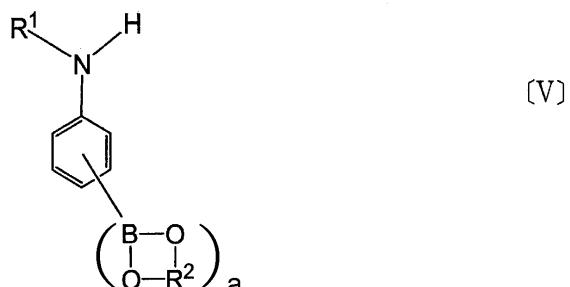
**【0002】**

本発明者は、先にエラストマー性高分子材料の主原料として、一般式〔VI〕で表される含フッ素ポリエーテル化合物を提案している(特許文献1参照)。



## 【0003】

上記含フッ素ポリエーテル化合物を製造する際、アミノ置換ボロン酸エステル化合物(下記一般式[V]において、 $a = 1$ の化合物)



の簡便な製造方法が必要となつた。しかしながら、公知の方法では、アミノ置換ボロン酸エステル化合物の前駆体化合物を得るために、ハロゲノアニリドをポリレーションする際、高価なパラジウム触媒を使用したり、アルキルリチウムのような強塩基を使用する必要があった(非特許文献1~2参照)。

## 【0004】

また、ニッケル触媒によりプロモベンゼン、ジプロモベンゼンおよびトリプロモベンゼンをポリレーションする反応は公知であるが、本発明者の試みによると、プロモアセトアニリド(プロモアニリンの酢酸アミド)をポリレーションすることはできなかつた(非特許文献3参照)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

## 【特許文献1】特開2009-19149号公報

## 【非特許文献】

## 【0006】

## 【非特許文献1】J. Org. Chem. 60巻 7508頁 (1995)

## 【非特許文献2】J. Org. Chem. 65巻 164頁 (2000)

## 【非特許文献3】J. Appl. Polym. Sci. 76巻 1257頁 (2000)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

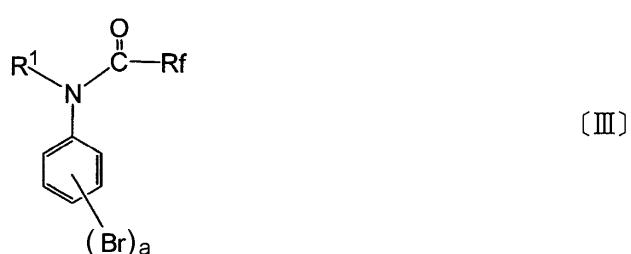
## 【0007】

本発明の目的は、高価なパラジウム触媒やアルキルリチウムのような強塩基を使用せずに、含フッ素プロモアニリド化合物をポリレーション反応させ、含フッ素ボロン酸エステル化合物を製造する簡便な方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

かかる本発明の目的は、一般式



10

20

30

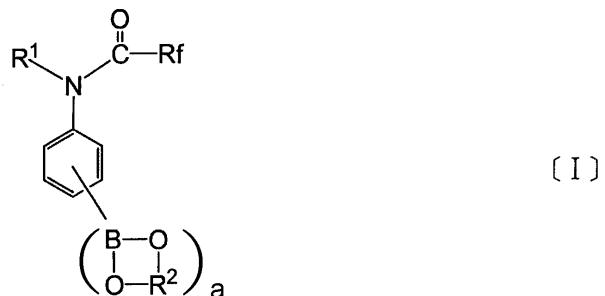
40

50

(ここで、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり、Rfは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、aは1または2である)で表されるプロモアニリンの含フッ素アニリド化合物を、ニッケル触媒および塩基性化合物存在下で、一般式



(ここで、R<sup>2</sup>は炭素数2～10の直鎖状または分岐状の2価脂肪族炭化水素基である)で表されるジアルコキシボランと反応させ、一般式

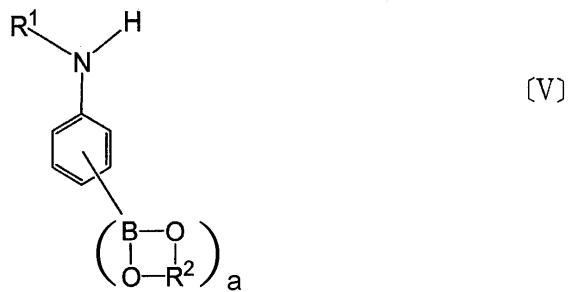


(ここで、R<sup>1</sup>、Rf、R<sup>2</sup>およびaは前記定義と同じである)で表される含フッ素ボロン酸エステル化合物を製造する方法によって達成される。

**【発明の効果】**

**【0009】**

本発明方法により、安価なニッケル触媒によるポリレーション反応により、含フッ素ボロン酸エステル化合物を製造する簡単な方法が提供される。本発明方法により製造された含フッ素ボロン酸エステル化合物は、そのアシル基を加水分解反応することにより、一般式



で表されるアミノ置換ボロン酸エステル化合物に変換することができる。

**【発明を実施するための形態】**

**【0010】**

本発明の含フッ素ボロン酸エステル化合物〔I〕の製造方法では、出発物質として一般式



で表される化合物が用いられる。ここで、aは1または2である。このプロモアニリンの含フッ素アニリド化合物〔III〕は、入手し易くまた取り扱いが容易な、一般式



で表されるプロモアニリンを用いて、これをアシル化反応によりアミド化させることにより得られる。

【0011】

プロモアニリン [IV] において、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。[IV] の具体例としては、2-プロモアニリン、3-プロモアニリン、4-プロモアニリン、3,5-ジプロモアニリン、2-プロモ-N-メチルアニリン、3-プロモ-N-メチルアニリン、4-プロモ-N-メチルアニリン、3,5-ジプロモ-N-メチルアニリン等が挙げられる。

【0012】

アシル化反応によるプロモアニリン [IV] のアミド化は、パーフルオロカルボン酸ハライドまたはパーフルオロカルボン酸無水物を用いて行われる。具体例としては、トリフルオロ酢酸無水物、ペントフルオロプロパン酸フルオリド、ペントフルオロプロパン酸クロリド、ペントフルオロプロパン酸無水物、ヘプタフルオロブタン酸フルオリド、ヘプタフルオロブタン酸クロリド、ヘプタフルオロブタン酸無水物等が挙げられ、特にトリフルオロ酢酸無水物が入手し易いので好んで用いられる。なお、アシル化反応を、ピリジン、トリエチルアミン等塩基性物質共存下で行ってもよい。

【0013】

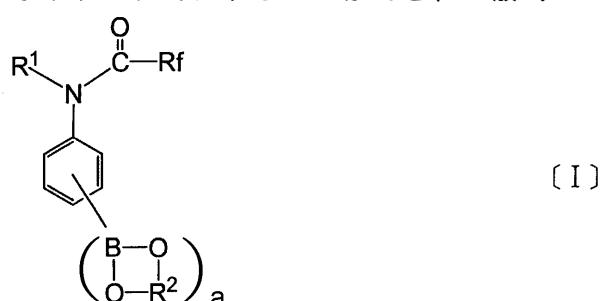
また、プロモアニリンの含フッ素アニリド化合物 [III] において、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、具体例として、トリフルオロメチル基、ペントフルオロエチル基、n-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。ここで、例えばプロモアニリン [IV] の酢酸アミド(フッ素化されていないプロモアセトアニリド)とした場合、ジアルコキシボラン [II] およびニッケル触媒を使ってポリレーションすることはできない。このように、パーフルオロアルキル基Rfは、ニッケル触媒によるポリレーション反応に対して反応物を活性化する役割を果たしているといえる。

【0014】

プロモアニリンの含フッ素アニリド化合物 [III] は、ニッケル触媒の存在下で、一般式



で表されるジアルコキシボランによりポリレーションすることができ、一般式



で表される含フッ素ボロン酸エステル化合物 [I] に変換される。ここで、R<sup>2</sup>は炭素数2~10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基である。

【0015】

10

20

30

40

50

ジアルコキシボラン [II] の具体例としては、例えば4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン、1,3,2-ジオキサボリナン、4,4,6-トリメチル-1,3,2-ジオキサボリナン、5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン、4,4,6,6-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボリナン等が挙げられる。特に、原料の入手のし易さより、4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランが好んで用いられる。

## 【0016】

ポリレーション反応で用いられるニッケル触媒としては、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロニッケル、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル、[1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]ジクロロニッケル、[1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロニッケル、ビス(トリフェニルホスフ10 イン)ジクロロニッケル等が挙げられ、特に[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケルが好適である。ニッケル触媒は、化合物 [III] に対して約0.1~20モル%、好ましくは約1~10モル%の割合で用いられる。

## 【0017】

なお、ポリレーション反応では臭化水素が副生するので、その捕捉剤として化学量論量以上の塩基性化合物の添加が必要である。塩基性化合物としては、酢酸カリウム、カリウムフェノラート等の有機酸のアルカリ金属塩、リン酸カリウム、炭酸カリウム等の無機酸のアルカリ金属塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の3級アミンが挙げられ、その中で副反応が抑制される3級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。  
20

## 【0018】

ポリレーション反応は、トルエン等の炭化水素溶媒中、窒素等の不活性ガス雰囲気下、約80~110<sup>o</sup>C で、約1~48時間行われる。

## 【0019】

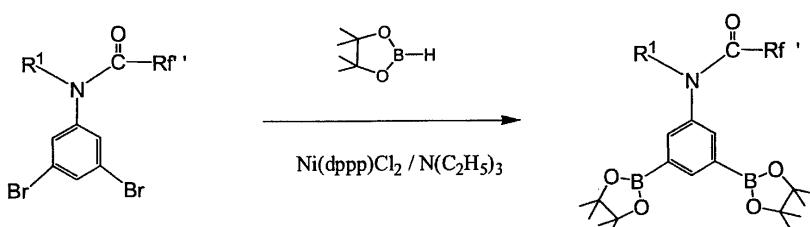
ポリレーション反応によって得られた含フッ素ボロン酸エステル化合物 [I] を、塩基性物質の存在下でアルカリ加水分解することにより、アミノ置換ボロン酸エステル化合物 [V]を得ることができる。このとき用いられる塩基性化合物としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を用いることができる。加水分解反応の溶媒としては、水、エタノール、メタノール、水/エタノール混合溶媒または水/メタノール混合溶媒等が用いられる。加水分解反応は、約0~100<sup>o</sup>C で約5~60分間行われる。このとき、生成するアミノ置換ボロン酸エステル化合物の変質を防ぐため、窒素雰囲気下で加水分解反応を行うことが好ましい。  
30

## 【0020】

このようにして得られたアミノ置換ボロン酸エステル化合物 [V] は、前記含フッ素ボリエーテル化合物 [VI] 合成の反応原料として用いることができる。

## 【0021】

また、本発明のポリレーション反応は、例えば以下のような含フッ素ジプロモアニリン誘導体にも好適に適用することができる。ここで、Rf' は例えば-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sub>m</sub>OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(m: 0~4、n: 1~3) 基である。



注) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>: [1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル  
【実施例】

## 【0022】

次に、実施例について本発明を説明する。

10

20

30

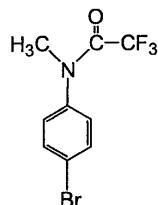
40

50

## 【0023】

## 参考例1

4-プロモ-N-メチルアニリン16.2g(87ミリモル)およびピリジン8.1g(103ミリモル)を含む1,2-ジメトキシエタン溶液30ml中に、反応容器を氷冷しながら、トリフルオロ酢酸無水物20.2g(96ミリモル)を滴下し、1.5時間反応を行った。通常の反応後処理を行った後、下記式で示される、4-プロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを黄色固体として23.5g(4-プロモ-N-メチルアニリンを基準とした収率95%)得た。

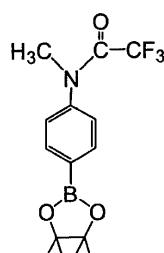


10

## 【0024】

## 実施例1

参考例1で得られた4-プロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリン13.8g(48.9ミリモル)、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル1.3g(2.4ミリモル)およびトリエチルアミン14.8g(147ミリモル)を含むトルエン(200ml)溶液中に、80度4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン9.7g(76ミリモル)を滴下した後100度昇温し、窒素雰囲気下で21時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液中に加えて反応を停止させた。通常の反応後処理を行って得られた粗生成物をエタノールから再結晶して、下記式で示される目的生成物である4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを無色の固体として13.3g(4-プロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを基準とした収率83%)得た。



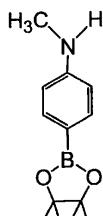
20

30

## 【0025】

## 参考例2

窒素雰囲気下80度で、5重量%リン酸カリウム水溶液100ml中に、実施例1で得られた4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロメチル-N-メチルアニリン9.0g(27.4ミリモル)を加え、40分間反応を行った。冷却後、8.4gの酢酸を加えた後通常の反応後処理を行い、下記式で示される4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-メチルアニリンを無色の固体として5.0g(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを基準とした収率78%)得た。



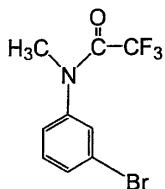
40

## 【0026】

50

## 参考例 3

3-ブロモ-N-メチルアニリン2.9g(16ミリモル)およびピリジン1.5g(19ミリモル)を含む1,2-ジメトキシエタン溶液10ml中に、反応容器を氷冷しながら、トリフルオロ酢酸無水物3.6g(17ミリモル)を滴下し、30分間反応を行った。通常の反応後処理を行った後、下記式で示される3-ブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを黄色の液体として4.0g(3-ブロモ-N-メチルアニリンを基準とした収率91%)得た。

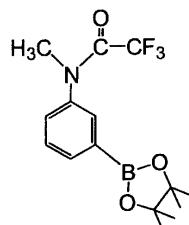


10

## 【0027】

## 実施例 2

参考例3で得られた3-ブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリン3.9g(14ミリモル)、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル0.38g(0.70ミリモル)およびトリエチルアミン4.2g(42ミリモル)を含むトルエン(50ml)溶液中に、80℃で4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン2.8g(22ミリモル)を滴下した後100℃に昇温し、窒素雰囲気下で15時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液中に加えて反応を停止させた。通常の反応後処理を行って得られた粗生成物を減圧蒸留して、下記式で示される目的生成物である3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを無色の液体として3.5g(3-ブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを基準とした収率77%)を得た。



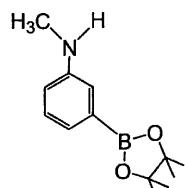
20

30

## 【0028】

## 参考例 4

窒素雰囲気下室温で、水酸化カリウム1.8g、水1.3gおよびメタノール20mlからなる溶液中に、実施例2で得られた3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリン0.5g(1.5ミリモル)を加え、10分間反応を行った。これに水50ml加えて、次いで溶液が白濁するまで酢酸(約1.8g)を加えた。通常の反応後処理により、下記式で示される3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-メチルアニリンを僅かに黄色味を帯びた液体として0.34g(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを基準とした収率96%)得た。



40

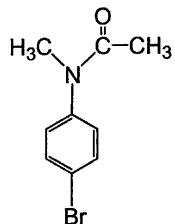
## 【0029】

## 比較例 1

(1) 4-ブロモ-N-メチルアニリン3.7g(20ミリモル)およびピリジン1.7g(22ミリモル)を

50

含む1,2-ジメトキシエタン溶液20ml中に、反応容器を氷冷しながら、無水酢酸2.3g(22ミリモル)を滴下し、100℃で1時間反応を行った。通常の反応後処理を行った後エタノールから再結晶し、無色の結晶として、下記式で示される4-ブロモ-N-アセチル-N-メチルアニリンを3.6g(4-ブロモ-N-メチルアニリンを基準とした収率80%)得た。



10

## 【0030】

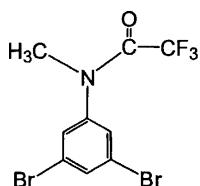
(2) 4-ブロモ-N-アセチル-N-メチルアニリン2.0g(8.8ミリモル)、〔1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ジクロロニッケル0.24g(0.44ミリモル)およびトリエチルアミン2.7g(27ミリモル)を含むトルエン(30ml)溶液中に、80℃で4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン2.1g(16ミリモル)を滴下した後100℃に昇温し、窒素雰囲気下で17時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液中に加え、反応を停止させた。通常の反応後処理を行ったところ、反応原料が未反応のままほぼ全量回収された。

## 【0031】

20

## 参考例5

3,5-ジブロモ-N-メチルアニリン3.0g(11ミリモル)およびピリジン1.4g(18ミリモル)を含む1,2-ジメトキシエタン溶液10ml中に、反応容器を氷冷しながら、トリフルオロ酢酸無水物3.8g(18ミリモル)を滴下し、10分間反応を行った。通常の反応後処理を行った後、下記式で示される3,5-ジブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを無色の固体として4.0g(3,5-ジブロモ-N-メチルアニリンを基準とした収率91%)得た。



30

## 【0032】

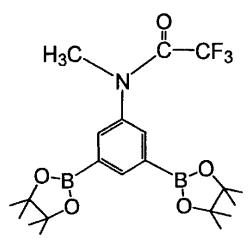
## 実施例3

参考例5で得られた3,5-ジブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリン4.0g(11ミリモル)、〔1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ジクロロニッケル0.30g(0.55ミリモル)およびトリエチルアミン6.6g(66ミリモル)のトルエン(80ml)溶液中に、80℃で4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン4.4g(34ミリモル)を滴下した後100℃に昇温し、窒素雰囲気下で46時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液中に加えて反応を停止させた。通常の反応後処理を行った後エタノールから再結晶し、下記式で示される目的生成物である3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを無色の固体として2.3g(3,5-ジブロモ-N-トリフルオロアセチル-N-メチルアニリンを基準とした収率46%)得た。

40

(10)

JP 5381257 B2 2014.1.8



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-201716(JP,A)  
特表2002-529471(JP,A)  
特開2002-234874(JP,A)  
特表2009-519221(JP,A)  
特開2000-212185(JP,A)  
特表2008-543744(JP,A)  
特許第5035340(JP,B2)  
特許第5315871(JP,B2)  
特開2010-241707(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 5 /