

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07F 9/53

(45) 공고일자 1990년01월24일  
(11) 공고번호 90-000244

(21) 출원번호	특1983-0000076	(65) 공개번호	특1984-0003261
(22) 출원일자	1983년01월11일	(43) 공개일자	1984년08월20일
(30) 우선권주장	3718 1982년01월12일 일본(JP)		
(71) 출원인	시오노기세이야쿠 가부시끼가이샤 요시도시 가즈오 일본국 오오사까후 오오사까시 히가시쿠 도쇼오마찌 3쥬메 12반찌		
(72) 발명자	도꾸야마 간지 일본국 오오사까후 오오사까시 아베노구 한난쥬 4-4-8 니시다니 야스히로 일본국 오오사까후 이즈미시 아오바다이 49-16 다나카 마모루 일본국 오오사까후 이바라기시 히라따 1-7-5-602 나가따 와따루 일본국 효오고켄 니시노미야시 가와히가시쥬 6-10		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

**심사관 : 신현문 (책자공보 제1730호)**

**(54) 포스핀 옥사이드 유도체의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

포스핀 옥사이드 유도체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 상용의 포스핀 설파이드 유도체를 염소화 및 가스분해함을 특징으로 하는 포스핀 옥사이드 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

일년에 수천톤의 트리페닐포스핀이 일본에서 탈황제로 사용되고 있다. 생성된 설파이드가 공해 없이 쉽게 취급될 수 있는 소vh핀 옥사이드 유도체로 전환될 수 있음은 공지이다. 예를 들어, 트리아릴포스핀 설파이드를 디메틸설파이드 환류 속에서 황산으로 처리하면 목적하는 트리아릴포스핀 옥사이드, 황 및 디메틸설파이드가 생성된다 (합성, 1973,307). 그러나, 디메틸설파이드 용매는 값이 비싸고, 가열은 에너지를 필요로 하며, 또 생성된 디메틸설파이드는 극심한 냄새를 가져 많은 공해 제거 처리를 필요로 한다. 그러므로, 참고 방법은 산업적으로 사용될 수 없다. 트리아릴포스핀 설파이드는 또한 산화되어 퍼카르복실산을 가진 상용하는 산화물을 생성한다 (본 발명자의 미공개 데이터). 그러나, 이 방법은 값이 비싸고 위험하며 어렵다. 그러나, 대규모로 유리하게 사용될 수 없다.

본 발명자들은 이런 단점이 없는 방법을 찾으려고 했다. 이들은 가벼운 조건하에 실온 근처에서 값싼 시약을 사용하는 새로운 방법을 발견하는데 성공하였으며, 각종 산업적 요구에 부합하는 반응 조건을 개발하여 본 발명을 완성 하였다.

본 발명에서, 기질로써 사용된 포스핀 설파이드 유도체는 트리아릴포스핀 설파이드, 트리아록시 포스핀 설파이드 및 유사 종 특히 트리노노시클릭 아릴-포스핀 설파이드와 트리-저급 알콕시포스핀 설파이드를 포함한다. 더 특별하게는, 트리페닐포스핀 설파이드 및 트리-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)-알킬티오노포스페이트가 바람직하다.

바람직한 염소화제로 연화 티오닐, 오염화인, 염소, 하이포염소산 나트륨, 하이포염소산칼륨, 하이포염소산칼슘 및 이들의 유사 종들이 있다. 다른 염소화제도 사용될 수 있다. 또한 다른 할로겐화 시약도 사용될 수 있으나, 적은 양과 높은 가격 때문에 염소화제보다 좋지는 않다.

염소화는 보통 시약에 비활성인 용매 속에서 수행된다.

염소화 중간체의 가수분해를 위해 사용되는 물은 예를 들어 쉽게 이용할 수 있는 알카리 금속 또는 알카리 토금속의 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염 등을 가해 pH 7.5~9의 약 염기성으로 만든다. 염

소화 중간체를 통상적으로 처리하면 가수분해 t 생성물이 생성될 수 있다. 또한 하이포염소산염 수용액 또는 다른 염기성 염소화제는 이 가수분해 다른 염기성 염소화제는 이 가수분해시약이 되기도 한다. 반응 매질은 비활성 용매를 함유할 수도 있다.

염소화제와 물은 동시에 가해질 수 있다.

일반적으로 사용되는 시약은 하이포염소산 수용액이며, 이 경우에 목적하는 포스핀 옥사이드는 염소화 중간체를 분리하지 않고 직접 제조될 수 있다. 그러므로, 이 방법은 더 편리하며 값이 싸다.

대표적인 방법으로는, 포스핀 설파이드 유도체를 1~50부피의 에스테르 용매(여, 에틸 아세테이트) 또는 에테르 용매(예, 디옥산 또는 테트라히드로푸란)에 현탁시킨 후, 1~10몰 당량의 염소화제(예, 염화티오닐, 포스포러스 옥시 클로라이드, 오염화 인 또는 염소)와 0°C~40°C에서 10분~5시간 동안 혼합하고, 반응 혼합물은 0°C~40°C에서 10분~5시간 동안 다량의 염기 수용액(예, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨)으로 세척하여 목적하는 포스핀 옥사이드를 얻는다.

또 다른 방법으로는, 포스핀 설파이드 유도체를 1~50부피의 염기 수용액(예, 수산화 나트륨, 탄산 나트륨 또는 탄산수소 나트륨) 및 1~50부피의 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>-알칸올(예, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올 또는 이소펜탄올)의 혼합물에 현탁시킨 후 -5°C~100°C(바람직하게는 0°C~40°C)에서 10분~5시간 동안(바람직하게는 1~2시간) 1~10몰 당량의 염소 또는 하이포염소산 염수용액으로 처리한다. 염소화제의 양은 다량의 염소화제의 첨가로 인한 부가 반응을 피하기 위해 반응 혼합물의 산화-환원 전위를 측정하여(예, 요오드-녹말 시험 스트립 또는 플라로그래피 또는 포텐시오메트리법을 사용) 결정하는 것이 좋다.

생성물은 공지의 방법예를 들면 추출, 결정, 재결정 또는 세척에 의해 분리, 정제될 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명한다.



[실시예 1(염화 티오닐)]

트리페닐포스핀 설파이드(0.3g) 및 에틸 아세테이트(10ml)의 혼합물에 염화티오닐(0.16ml)을 실온에서 가하고 이 혼합물은 같은 온도에서 2시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 6% 탄산수소나트륨수용액(20ml)과 함께 흔들고 생성된 덩어리를 2시간 동안 교반한다. 잠시 방치하여 생성된 유기층을 취해 수세하고, 여과하여 고체 덩어리를 제지하고, 농축하여 건조시킨다. 잔기를 에테르로부터 결정화하여 트리페닐 포스핀 옥사이드(0.26g)를 얻는다. 융해점 155~156°C

[실시예 2(오염화인)]

에틸 아세테이트에서 현탁시킨 트리페닐포스핀 설파이드(0.74g) 현탁액에 빙냉하 오염화인(1.2g)을 가하고 이혼합물을 실온에서 1시간 교반한다. 혼합물에 10% 탄산 나트륨 수용액(50ml)을 가하고 생성된 혼합물 실온에서 4시간 교반한다. 반응 혼합물을 실시예 1 에서와 비슷한 방법으로 처리하여 트리페닐포스핀 옥사이드(0.70g)를 얻는다. 융해점 154~156°C.

[실시예 3(염소기체)]

트리페닐포스핀 설파이드(11.03g) 및 에틸 아세테이트(200ml)의 혼합물을 통해 실온에서 염소 가스(2.2몰당량)를 기포로 통과 시킨다. 생성된 혼합물을 6% 탄산수소나트륨 수용액(350ml)으로 중화시키고 실온에서 10분간 교반한다. 반응 혼합물을 실시예 1에서와 같이 처리하여 트리페닐포스핀 옥사이드(10g)를 얻는다. 융해점 154~157°C.

[실시예 4(하이포염소산 나트륨)]

이소프로판올(50ml), 트리페닐포스핀 설파이드(7.0g) 및 2.5% 탄산수소나트륨 수용액(15ml)의 혼합물에 6% 하이포염소산 나트륨 수용액(90ml)을 15~20°C에서 가하고, 이 혼합물을 20°C에서 1.5시간 동안 교반한다. 유기층을 취해 물로 희석하여 트리페닐포스핀 옥사이드를 결정으로 분리한다. 침전 은 수세, 건조시켜 융점이 154~156°C인 생성물(6.1g)을 얻는다.

[실시예 5(하이포염소산 칼슘)]

실시예 4에서의 6% 하이포염소산 나트륨을 물(70ml)에 용해시킨 하이포염소산 칼슘(5.5g)용액으로 대체하여 같은 생성물을 얻을 수 있다.

[실시예 6(하이포염소산 나트륨)]

메탄올(125ml), 트리페닐포스핀 설파이드(7.5g) 및 2.5% 탄산수소나트륨 수용액(25ml)의 혼합물에 10°C~15°C에서 14.3% 하이포염소산 나트륨 수용액(125ml)을 가하고 이 혼합물을 같은 온도에서 1 시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 물(500ml)로 희석한 후 분리된 결정을 여과로 모으고 수세, 건조시켜 트리페닐포스핀 옥사이드(6.5g)를 얻는다. 융점 154~157°C.

[실시예 7(염소 기체)]

이소부탄올(50ml), 트리페닐포스핀설파이드(7.0g) 및 5% 수산화나트륨 수용액(50ml)의 혼합물에 초기 설파이드가 박막 크로마토그램에서 조금도 감지되지 않을 때까지 15°C에서 염소 기체를 통과시킨다. 반응 혼합물을 잠시 방치하고 유기층을 취한다. 이 층을 수세하고 농축하여 건조 시킨다. 이 잔기를 에테르와 분쇄하여 트리페닐포스핀 옥사이드를 얻는다.



[실시에 8(하이포염소산 나트륨)]

이소프로판올(125ml), 트리에틸티오노포스페이트(10.0g) 및 2% 탄산수소나트륨 수용액의 혼합물에 6% 하이포염소산 나트륨 수용액(125ml)을 가하고 그 혼합물을 30분간 교반한다. 반응 혼합물을 에테르로 추출하고, 반응물을 농축하여 건조시킨다. 이 잔기를 감압하 증류시켜 트리에틸 포스페이트(8.0g)를 얻는다. bp25 103℃.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

트리-(모노시클릭아릴)포스핀 설파이드 또는 트리-저급알킬 티오노 포스페이트를 염소화 및 가수분해 시킴을 특징으로 하는 상응하는 트리-(모노시클릭아릴)포스핀 설파이드 또는 트리-저급알킬 포스페이트의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 포스핀 설파이드 유도체가 트리페닐 포스핀 설파이드 또는 트리-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)-알칼티오 포스페이트 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 염소화제가 염화티오닐, 오염화인, 하이포염소산 나트륨, 하이포염소산 칼륨, 하이포염소산 칼슘 또는 염소임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 염소화제가 하이포염소산 염임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 염소화제가 에스테르 용매, 에테르 용매 또는 알칸올 수용액에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 용매가 에틸 아세테이트, 디옥산, 테트라히드로푸란, 메탄올 수용액, 에탄올 수용액, 프로판올 수용액, 부탄올 수용액, 이소부탄올 수용액, n-펜탄올 수용액 또는 이소펜탄올 수용액 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 염소화가 1~10몰 당량의 염소화제에 의해 행해짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 염소화가 10분~5시간임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 염소화가 0℃~40℃의 온도 범위에서 행해짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제6항에 있어서, 염소화가 1~50부피의 용매에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 가수분해가 염기 수용액에 의해 행해짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 가수분해 시약이 알카리 금속 또는 알카리토금속의 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염 수용액임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 알카리 금속의 소동임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 염소화와 가수분해가 동시에 행해짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 가수분해 시간이 10~5시간임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 가수분해가 0℃ ~40℃의 온도 범위에서 행해짐을 특징으로 하는 방법.