

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5234912号
(P5234912)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.

C07F 9/50 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07F 9/50
C07B 61/00 300

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-550781 (P2007-550781)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月9日 (2006.1.9)
 (65) 公表番号 特表2008-526918 (P2008-526918A)
 (43) 公表日 平成20年7月24日 (2008.7.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2006/050081
 (87) 國際公開番号 WO2006/074983
 (87) 國際公開日 平成18年7月20日 (2006.7.20)
 審査請求日 平成21年1月7日 (2009.1.7)
 (31) 優先権主張番号 05100253.3
 (32) 優先日 平成17年1月17日 (2005.1.17)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 斎藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アシルホスファン、並びにこれらの酸化物及び硫化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

$$R^1 P (COR^2)_2$$

〔式中、

R^1 は、非置換フェニル、又は1~5つのハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及び／若しくは $C_1 \sim C_8$ -アルコキシにより置換されているフェニルであり；

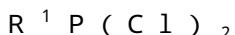
R^2 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、又はハロゲン、-OR¹⁰、-OCO-R¹⁰、-OCO-Hal、-COO-R¹⁰、-N(R¹¹)-CO-R¹⁰、-N(R¹¹)-CO-Hal、-CO-NR¹¹-R¹⁰、-CH=CH-CO-OR¹⁰又は-CH=CH-フェニルにより1回又は1回以上置換されている $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル；-C(C₁~C₄-アルキル)=C(C₁~C₄-アルキル)-CO-OR¹⁰又は-C(C₁~C₄-アルキル)=C(C₁~C₄-アルキル)-フェニル； $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、フェニル-C₁~C₄-アルキル、フェニル、ナフチル、ビフェニル又は5員若しくは6員の-O-、S-若しくはN含有複素環であり、基フェニル、ナフチル、ビフェニル又は5員若しくは6員の-O-、S-若しくはN含有複素環は、非置換であるか、又は1~5つのハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ及び／若しくは $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオで置換されており；

$R^{1,0}$ は、水素、 $C_1 \sim C_{1,8}$ アルキル、1個又は数個の非連続-O-原子で中断されている $C_2 \sim C_{1,8}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{1,2}$ -シクロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{1,8}$ -アルケニルであり、フェニル、ナフチル又はビフェニルは、非置換であるか又は1~5つの $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及びノ若しくはハロゲンで置換されており；

$R^{1,1}$ は、水素、 $C_1 \sim C_{1,8}$ アルキル、1個又は数個の非連続O原子で中断されている $C_2 \sim C_{1,8}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{1,2}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{1,8}$ -アルケニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキル、フェニル、ナフチル、ピリジルであり、基フェニル、ナフチル又はピリジルは、非置換であるか又は1~5つの $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及びノ若しくはハロゲンで置換されている
】

で示されるビス-アシリルホスファンの製造方法であって、

a) 式 I I :



で示されるジクロロフェニルホスファンを、20~200 の範囲の温度及び大気圧から20barの水素圧下で、水素化触媒、第三級脂肪族アミン又は芳香族アミンの存在下、及び水素化条件下で非反応性である非プロトン性溶媒の存在下で、水素を用いて選択的還元して、環状フェニルホスファン($R^1 P)_n$ ($n = 4 \sim 6$)を得る工程；或いは

b) $R^1 P(C_1)_2$ を、80~250 の範囲の温度及び20bar~250barの水素圧下で、水素化触媒、第三級脂肪族アミン又は芳香族アミンの存在下、及び水素化条件下で非反応性である非プロトン性溶媒の存在下で、水素を用いて選択的還元して、 $R^1 PH_2$ を得る工程；

c) 続いて、適切な塩基の存在下で式 I I I の酸ハロゲン化物：



(ここで R^2 は上記で定義されたとおりである)と反応させる工程を含む方法。

【請求項 2】

R^1 が非置換フェニルであり、 R^2 が、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル及びノ又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシにより、2,6-又は2,4,6-位で置換されているフェニルである、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

R^2 が2,4,6-トリメチルフェニルである、請求項2記載の化合物。

【請求項 4】

工程a)及びc)を含む、請求項1~3のいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

工程b)及びc)を含む、請求項1~3のいずれか1項記載の方法。

【請求項 6】

第三級アミンが、ピリジン又はトリエチルアミンである、請求項1~5のいずれか1項記載の方法。

【請求項 7】

水素化反応下で非反応性である非プロトン性溶媒が、芳香族又は脂肪族炭化水素、エーテル、エステル、 $N-C_1 \sim C_6$ -アルキルイミダゾール、 $N-C_1 \sim C_6$ -アルキル-1,2,4-トリアゾール及びこれらの混合物である、請求項1~6のいずれか1項記載の方法。

【請求項 8】

水素化反応下で非反応性である非プロトン性溶媒が、トルエン又はキシレンである、請求項7記載の方法。

【請求項 9】

触媒が、パラジウム担持カーボン又はパラジウム担持アルミナである、請求項1~8のいずれか1項記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスアシルホスファン、ビスアシルホスファンオキシド又はビスアシルホスファンスルフィドを製造する新規で選択的な方法に関する。

【0002】

工業的な Ba po 合成は、主要工程として、その場で製造したフェニルホスファン又はそのアルカリ塩のアシル化に基づく。高い毒性及び自然発火性のようなその危険な特性のため、フェニルホスファンは、もはや原料として市販されていない。

【0003】

EP 1 1 3 5 3 9 9 B 1 に対応するヨーロッパ特許公報 WO 0 0 / 3 2 6 1 2 は、ビスアシルホスファン、ビスアシルホスファンオキシド及びビスアシルホスファンスルフィドの製造方法を記載し、その方法は、最初に、有機 P - モノハロゲノホスファン若しくは P , P - ジハロゲノホスファン又はこれらの混合物を、アルカリ金属又はリチウムと組み合わせたマグネシウムと、適切であれば触媒の存在下で反応させ、次に、酸ハロゲン化物との反応を実施し、酸化物の製造方法の場合では、酸化工程を実施し、硫化物の製造方法の場合では、硫黄を得るようにホスファンを反応させることを含む。WO 0 0 / 3 2 6 1 2 は、本発明で特許請求する方法と同じ出発材料を使用するが、酸塩化物との反応の前に、水素化物を介して継続するのではなく、代わりに金属塩を介して継続する。

【0004】

英国公報 GB 2 3 1 0 8 5 5 は、4 - メチルフェニルジエチルホスホネートの水素化リチウムアルミニウム還元によるメチルフェニルホスフィンの製造を記載する。

【0005】

国際公報 WO 0 5 / 0 1 4 6 0 5 は、ビスアシルホスファンを製造する方法を記載し、その方法は、最初に、有機 P - モノハロゲノホスファン (R²PCl) 若しくは P , P - ジハロゲノホスファン (RPCl₂) 又は、ハロゲン化酸化リン又はハロゲン化硫化リンを、アルカリ金属 (メタレーション) と、溶媒中、プロトン供給源の存在下で (還元) 、適切であれば触媒の存在下で反応させ、次に酸ハロゲン化物との反応を実施することを含む。

【0006】

ヨーロッパ特許出願 EP 0 4 1 0 5 9 8 7 . 4 は、ビスアシルホスファンの製造方法を記載し、その方法は、最初にリン元素又は P (H₂Al)₃ をナトリウムで還元して、リン化ナトリウム Na₃P を得て、次に、立体阻害アルコールを加えて、リン化ナトリウム NaPH₂ を得て、続いて 2 当量の酸ハロゲン化物 H₂AlCOR² と反応させて、ナトリウムビスアシルホスフィド [R²CO - P = C (ONa) R²] を得ることを含む。求電子剤 R¹H₂Al との反応の後、モノ - 又はビスアシルホスファンを得る。

【0007】

国際公報 WO 0 4 / 0 5 0 6 6 8 は、R¹PH₂ を、トルエンのような有機溶媒中、活性化剤の存在下でアルカリ金属又はアルカリ土類金属と反応させることによって、式 : (R¹P)_n のシクロオルガニルホスファンを製造する方法を記載する。

【0008】

日本公報 JP 2 0 0 0 0 0 7 6 8 9 は、ホスファン製造における問題点に対処する。モノ - クロロジフェニルホスファンを、N , N - ジメチルホルムアミド及びアミンの存在下で水素化する。この方法は、比較例で示されているように、フェニルホスファンを、ジクロロフェニルホスファンから出発して得ることができない欠点を有する。

【0009】

したがって、ジクロロフェニルホスファンから出発してアシルホスファンを生成する方法に対する必要性が、依然として存在する。

【0010】

本発明は、式 I :

10

20

30

40

50



[式中、

R^1 は、非置換フェニル、又は1～5つのハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及び／若しくは $C_1 \sim C_8$ -アルコキシにより置換されているフェニルであり；

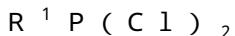
R^2 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、又はハロゲン、-OR¹⁰、-OCO-R¹⁰、-OCO-Hal、-COO-R¹⁰、-N(R¹¹)-CO-R¹⁰、-N(R¹¹)-CO-Hal、-CO-NR¹¹-R¹⁰、-CH=CH-CO-OR¹⁰又は-CH=CH-フェニルにより1回又は1回以上置換されている $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル；-C(C₁～C₄-アルキル)=C(C₁～C₄-アルキル)-CO-OR¹⁰又は-C(C₁～C₄-アルキル)=C(C₁～C₄-アルキル)-フェニル； $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、フェニル-C₁～C₄-アルキル、フェニル、ナフチル、ビフェニル又は5員若しくは6員の-O-、S-若しくはN含有複素環であり、基フェニル、ナフチル、ビフェニル又は5員若しくは6員の-O-、S-若しくはN含有複素環は、非置換であるか、又は1～5つのハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ及び／若しくは $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオで置換されており；

R^{10} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、1個又は数個の非連続-O-原子で中断されている $C_2 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、フェニル-C₁～C₄-アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニルであり、フェニル、ナフチル又はビフェニルは、非置換であるか又は1～5つの $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及び／若しくはハロゲンで置換されており；

R^{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、1個又は数個の非連続O原子で中断されている $C_2 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、フェニル-C₁～C₄-アルキル、フェニル、ナフチル、ピリジルであり、基フェニル、ナフチル又はピリジルは、非置換であるか又は1～5つの $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ及び／若しくはハロゲンで置換されている】

で示されるビス-アシリルホスファンの製造方法であって、

a) 式II：



で示されるジクロロフェニルホスファンを、20～200 の範囲の温度及び大気圧から20barの水素圧下で、水素化触媒、第三級脂肪族アミン又は芳香族アミンの存在下、及び水素化条件下で非反応性である非プロトン性溶媒の存在下で、水素を用いて選択的還元して、環状フェニルホスファン($R^1 P)_n$ ($n = 4 \sim 6$)を得る工程；或いは

b) $R^1 P (C 1)_2$ を、80～250 の範囲の温度及び20bar～250barの水素圧下で、水素化触媒、第三級脂肪族アミン又は芳香族アミンの存在下、及び水素化条件下で非反応性である非プロトン性溶媒の存在下で、水素を用いて選択的還元して、 $R^1 PH_2$ を得る工程；

c) 続いて、適切な塩基の存在下で式IIIの酸ハロゲン化物：



(ここで R^2 は上記で定義されたとおりである)と反応させる工程を含む方法に関する。

【0011】

フェニルホスファンが高い収量及び高い選択性で得られる。更に、更なる変換のために潜在的に重要な化合物である、環状フェニルホスファンの選択的形成の反応を、中間段階で止めることができる。

【0012】

2つの異なる酸ハロゲン化物 $R^2 COHal$ 及び $R^2 COHal$ が使用される場合、式I：

10

20

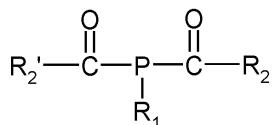
30

40

50

【0013】

【化1】



【0014】

(式中、 R^2' は、 R^2 で定義された基のうちの 1 つであるが、 R^2 は R^2' と等しくない) で示される非対称ビスマスアシルホスファンを製造することが可能である。 10

【0015】

定義

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルは、直鎖又は分岐鎖であり、例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘptaデシル又はオクタデシルである。

【0016】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ -アルケニル基は、単不飽和又は多不飽和、直鎖又は分岐鎖であり、例えば、ビニル、アリル、メタリル、1,1-ジメチルアリル、プロペニル、ブテニル、ペンタジェニル、ヘキセニル又はオクテニル、好ましくはビニル又はアリルである。 20

【0017】

$\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、好ましくは、シクロペンチル及びシクロヘキシル、より好ましくはシクロヘキシルである。

【0018】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルコキシは、直鎖又は分岐鎖の基であり、典型的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ又はオクチルオキシ、好ましくは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、最も好ましくはメトキシである。 30

【0019】

ハロゲン(=Hal)は、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード、好ましくは、クロロ及びブロモ、最も好ましくはクロロである。

【0020】

-O-、S-若しくはN含有5員又は6員複素環の例は、フリル、チエニル、ピロリル、オキシニル、ジオキシニル又はピリジルである。引用された複素環基は、1~5つの、例えば1又は2つの直鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、ハロゲン及び/又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルコキシにより置換されていることができる。そのような化合物の例は、ジメチルピリジル、ジメチルピロリル又はメチルフリルである。 40

【0021】

置換フェニル、ナフチル又はビフェニルは、1~5つ、例えば1、2、3又は4つの、好ましくは1、2又は3つの、例えば直鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、直鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルコキシ、又はハロゲンにより置換されている。

【0022】

フェニル、ナフチル及びビフェニルに好ましい置換基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、例えばメチル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシ、例えばメトキシ及びクロロである。特に好ましい置 50

換基は、例えば、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2, 6 - ジクロロフェニル、2, 6 - ジメチルフェニル又は2, 6 - ジメトキシフェニルである。

R²は、例えば、C₁ ~ C₁₈ - アルキル又はフェニルであり、好ましくは2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2, 6 - ジメチルフェニル又は2, 6 - ジメトキシフェニル、tert - ブチル、1, 1 - ジフェニルエチル、2 - フェニルプロピル、2 - メチルブチル、2 - メチルペンチルであり、最も好ましくは2, 4, 6 - トリメチルフェニルである。

【0023】

好ましくは、R¹は非置換フェニルである。

【0024】

上記の方法で強調されるべき化合物は、R²が、C₁ ~ C₄ - アルキル及び/又はC₁ ~ C₄ - アルコキシにより、2, 6 - 又は2, 4, 6 - 位で置換されているフェニルである式Iのものである。 10

【0025】

水素化触媒は還元触媒である。好ましい触媒には、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、その多様な酸化物及びラネー形態を含む銅クロマイトが含まれるが、これらに限定はされない。支持体には、炭素(C)、ニオブ(Nb)、チタニア(TiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、シリカ(SiO₂)、スズ(Sn)、アルミナ(Al₂O₃)又はこれらの混合物が含まれる。特に好ましい触媒には、パラジウム担持カーボン及びパラジウム担持アルミナが含まれる。 20

適切な量は、0.5重量%から30重量%のPd、好ましくは5重量% ~ 10重量%である。

【0026】

用語「第三級アミン」には、とりわけ、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジアルキルアミン、N - アルキルモルホリン、N - アルキルピペリジン、N - アルキルピロリジンのようなアルキルアミン、又はピリジン、2若しくは3若しくは4 - メチルピリジン、2, 3若しくは2, 4若しくは2, 5若しくは2, 6若しくは3, 4若しくは3, 5 - ジメチルピリジン、N, N - ディアルキルアニリン、例えばN, N - ディメチルアニリンのような芳香族アミン、又はこれらの混合物が含まれる。

好ましくは、ピリジン又はトリエチルアミンであり、特に好ましくはピリジンである。 30

【0027】

用語「水素化反応下で非反応性である非プロトン性溶媒」は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような芳香族炭化水素；DME(1, 2 - ジメトキシエタン)、イソプロピルエーテル、ジオキサン、ジグリム、トリグリム、アニソールなどのエーテル；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；第三級ブチルエステル、イソプロピルエステルなどのエステル；N - C₁ ~ C₆ - アルキルイミダゾール、N - C₁ ~ C₆ - アルキル - 1, 2, 4 - トリアゾール、及びこれらの混合物を意味する。好ましくは、トルエン又はキシレンである。

【0028】

本発明の反応の成功は、主に、適切に選択された溶媒、塩基、触媒及び反応温度によって決まる。 40

【0029】

方法のパラメーター：

水素圧に応じて、フェニルホスファン又は環状フェニルホスファンが選択的に得られる。

フェニルホスファンを製造するために、水素化処理は、80 ~ 250、好ましくは100 ~ 180、特に115 ~ 160、及び25 ~ 250 bar、好ましくは50 ~ 250 barの水素圧で実施される。

【0030】

テトラフェニル - テトラホスフェタン、ペンタフェニル - ペンタホスホラン、ヘキサフ

エニル - ヘキサホスホリナンのような環状フェニルホスファンを製造するために、水素化処理は、20～200、好ましくは50～180、特に80～100、及び1～20bar、好ましくは1～10barの水素圧で実施される。

【0031】

触媒は、使用した方法による反応の後で分離することができる。

【0032】

工程a)で得られる環状フェニルホスファン又は工程b)で得られるフェニルホスファンを、酸ハロゲン化物R²C OH a 1 (III)と更に反応させて、式Iのビスマシルホスファンとすることができる。

【0033】

工程c)で使用される溶媒は、例えば、第1工程で使用される上記と同じものであってもよい。しかし、第1工程で使用される溶媒を蒸留により除去し、残渣を別の溶媒に取り、次に更に処理することも可能である。前の工程と同じ溶媒、好ましくはキシレン又はトルエンで処理することができる。

【0034】

工程c)では、塩基を添加しなければならない。適正な塩基の例は、NaOH、KOH、LiOH、第三級ブチルアルコラートのようなアルコラート、テトラアルキルホスホニウム塩、テトラアリールホスホニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩などである。

【0035】

酸ハロゲン化物との反応における反応温度は、有用には-20～+80の範囲である。

【0036】

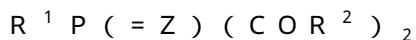
式Iのビスマシルホスファンは、当業者に知られている慣用の技術的な方法、例えば濾過、蒸発又は蒸留によって単離することができる。同様に精製の慣用的な方法を使用することができ、例えば結晶化、蒸留又はクロマトグラフィーである。

【0037】

しかし、ホスファンを、単離することなく反応させて、対応するビスマシルホスファンオキシド又はビスマシルホスファンスルフィドにすることもできる。

【0038】

式IV：



(式中、R¹、R²は、上記で定義されたとおりであり、そしてZは、O又はSである)で示されるアシルホスファンオキシド及びアシルホスファンスルフィドは、酸化により、又は式Iのアシルホスファンの硫黄との反応により、製造することができる。

【0039】

この方法を、最初に上記のように実施して、ビスマシルホスファン(I)を製造する。次に粗反応生成物(I)を、精製することなく更に処理することができる。

【0040】

反応混合物のpHを、酸化工程の前に、典型的な無機及び/又は有機酸、又は緩衝系の添加によって、pH 2～8、好ましくはpH 3～6に調整することが推奨される。

【0041】

それぞれの酸化物(Z=O)を製造する場合、ホスファン(I)の酸化は、当該技術で従来使用される酸化剤を使用して実施する。適切な酸化剤は、特に、過酸化水素及び有機ペルオキシ化合物、例えば過酢酸、又はt-ブチルヒドロペルオキシド、空気、又は純酸素である。

【0042】

酸化は、溶液中で有益に実施される。適切な溶媒は、ベンゼン、トルエン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン若しくはメシチレンのような芳香族炭化水素、又はアルカン若しくはアルカン混合物のような脂肪族炭化水素、例えば石油エーテル、ヘキサン

10

20

30

40

50

又はシクロヘキサンである。酸化の間、反応温度は、好ましくは0～120、好ましくは20～80の範囲に保持される。

反応生成物を、当業者に既知の従来の処理方法により単離及び精製することができる。

【0043】

それぞれの硫化物は、硫黄との反応により製造される。

【0044】

この場合には、ビスアシルホスファン(I)を、物質中、適切であれば、適切な不活性有機溶媒中で、当量から2倍のモル量の硫黄元素と反応させる。適切な溶媒は、例えば、酸化反応に関して記載されたものである。しかし、例えば、ジブチルエーテル、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジフェニルエーテルのような脂肪族又は芳香族エーテルを、20～250、好ましくは60～120の温度範囲で使用することも可能である。得られたビスアシルホスファンスルフィド、又はその溶液から、濾過によって、あらゆる残留硫黄元素を、有益に取り除く。溶媒を除去した後、ビスアシルホスファンスルフィドを、蒸留、クロマトグラフィー又は再結晶化により純粋な形態に単離することができる。10

【0045】

上記の反応は、全て、不活性ガス雰囲気、例えば窒素又はアルゴンガス下で、空気を排除して有用に実施される。それぞれの反応混合物は、有益には搅拌もされる。

【0046】

出発材料として使用される酸ハロゲン化物(II)は既知の物質であり、そのうちの一部は、市販されているか、又は既知の化合物と同様に製造してもよい。20

【0047】

個々の処理工程を、それぞれの中間体を単離及び精製する必要なく、直接、順々に実施できることは、新規方法の特徴である。

【0048】

ホスファンオキシド及びホスファンスルフィドは、光重合反応における開始剤として当該技術分野で使用される。

【0049】

以下の実施例は本発明をより詳細に説明するが、本発明をこの実施例に限定することは意図しない。記載の残りの部分及び特許請求項において、部及び百分率は、特に記述のない限り重量に基づく。30

【0050】

実施例

ジクロロフェニルホスファンの水素化

実施例1：ペンタフェニル-ペンタホスホラン(PhP_5)の製造

搅拌機を備えた100mLガラスオートクレーブに、トルエン(20mL)、ピリジン(20mL)、パラジウム担持活性炭(10%Pd、0.15g)及びジクロロフェニルホスファン(1.80g、0.01mol)を投入した。オートクレーブを水素でリーンした後、水素圧を5barに設定し、温度を、搅拌しながら80に上げた。80及び5bar圧で60時間後、試料の ^{31}P -NMRは、全てのジクロロフェニルホスファンが、シクロフェニルホスファン(PhP_n)_n(n=4～6)に変換したことを示し、その割合は、ピーク強度よりおよそ測定することができる： $(\text{PhP})_5$ (m、-2～-5ppm)： $(\text{PhP})_4$ (s、-48ppm)： $(\text{PhP})_6$ (s、-22ppm)=38：6：1。微量のフェニルホスファンしか検出されなかった(s、-123ppm)。40

【0051】

実施例2：フェニルホスファン PhPH_2 の製造

搅拌機を備えた100mLステンレススチールオートクレーブに、トルエン(25mL)、ピリジン(25mL)、パラジウム担持活性炭(10%Pd、0.50g)及びジクロロフェニルホスファン(4.50g、0.025mol)をアルゴン雰囲気で投入した。オートクレーブを水素でリーンした後、水素圧を20barに設定し、温度を、搅拌しながら1550

0 に上げた。温度が 150 に達した時、水素圧を 50 bar に設定した。150 及び 50 bar で 60 時間後、オートクレーブを室温に冷却し、試料を ^{31}P -NMR のために取り、全てのジクロロフェニルホスファンが変換していることを示した。フェニルホスファンが主な生成物であり、少量のテトラフェニル-テトラホスフェタン (PhP_4)₄ 及びいくらかのジフェニルジホスファン (PhPH_2)₂ しか形成されず、それは、ピーク強度比により推定することができる： PhPH_2 (s, - 123 ppm) : (PhP_4)₄ (s, - 48 ppm) : メソ / d, 1 - (PhPH_2)₂ (s, - 67 ppm; s, - 71 ppm) = 70 : 2 : 15。

【0052】

実施例 3：フェニルホスファン PhPH_2 の製造

10

キシレン 50 mL、ピリジン 10 mL (0.125 mol)、10% パラジウム担持活性炭 1.0 g 及びジクロロフェニルホスファン 4.50 g (0.025 mol) を、攪拌機を備えた 100 mL のステンレススチールオートクレーブに、アルゴン雰囲気下で投入した。オートクレーブを水素でリノスした後、水素圧を 10 bar に設定し、温度を、攪拌しながら 180 に上げた。温度が 180 に達した時、水素圧を 50 bar に設定した。180 及び 50 bar で 30 時間後、オートクレーブを室温に冷却し、試料を ^{31}P -NMR のために取り、ジクロロフェニルホスファンが完全にフェニルホスファン PhPH_2 に変換していることを示した (s, - 123 ppm)。

【0053】

比較例 JP 2000 007689 に準じる

20

攪拌機を備えた 100 mL ガラスオートクレーブに、DMF 20 mL、トリエチルアミン 20 mL、10% パラジウム担持活性炭 0.15 g 及びジクロロフェニルホスファン 1.80 g (0.01 mol) を、アルゴン雰囲気で投入した。オートクレーブを水素でリノスした後、水素圧を 5 bar に設定し、攪拌しながら 5 bar で保持した。室温で 4.5 時間後、試料を取り、 ^{31}P -NMR¹ 分光法により分析して、いくらかのジクロロフェニルホスファンが変換したことを示した (s, 163 ppm)。主な生成物は、それぞれ 77 ppm (s)、3 ~ - 3 ppm (m) で ^{31}P -NMR 信号を示した。 ^{31}P -NMR によると、反応塊はフェニルホスファンを全く含有しなかった。

次に水素圧を再び 5 bar に設定し、温度を 50 に増加した。50 及び 5 bar で 8 時間後、オートクレーブを室温に冷却し、 ^{31}P -NMR のために再び分析試料を取った。 ^{31}P -NMR は、全てのジクロロフェニルホスファンが変換したことを見たし、多様なリン含有生成物 (s, 24 ppm; m, 11 ~ - 5 ppm; s, 48 ppm) が形成されたが、依然としてフェニルホスファンは検出されなかった。

水素化を 80 及び 5 bar で続けた。23 時間後、オートクレーブを室温に冷却し、新たな試料を取った。 ^{31}P -NMR は、多様なリン含有生成物 (s, 67 ppm; m, 25 ~ 6 ppm; s, 29 ppm; s, 48 ppm; s, 49 ppm) が形成されたことを明らかにした。フェニルホスファンは、依然として検出できなかった。粗生成物の GC-MS 分析は、次のピーク： $M = 181 \text{ g/mol}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2\text{P}$)、 362 g/mol 、 252 g/mol ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$)、 324 g/mol 、 360 g/mol ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$) を示し、これは、溶媒 DMF との反応が起きたことを示した。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ゾンマーラーデ，ラインハルト・ハー
ドイツ国、7 9 3 9 5 ノイエンブルク・アム・ライン、ラインフェルデナー・シュトラーセ 2
7

(72)発明者 フリッヂェ，カタリナ
ドイツ国、7 9 5 7 6 ヴァイル・アム・ライン、ミットレレ・シュトラーセ 3 3

(72)発明者 フィッシャー，ヴァルター
スイス国、ツェーハー - 4 1 5 3 ライナッハ、ヴォゲーゼンシュトラーセ 7 7

審査官 宮田 和彦

(56)参考文献 特開2 0 0 7 - 5 3 3 5 9 9 (JP, A)
特開2 0 0 6 - 5 2 8 1 5 3 (JP, A)
国際公開第2 0 0 4 / 0 5 0 6 6 8 (WO, A 1)
特開平1 0 - 0 2 9 9 9 7 (JP, A)
特開2 0 0 0 - 0 0 7 6 8 9 (JP, A)
国際公開第2 0 0 5 / 0 1 4 6 0 5 (WO, A 1)
特表2 0 0 2 - 5 3 1 4 6 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 9 / 5 0
C A / R E G I S T R Y (S T N)
C A S R E A C T (S T N)