



(51) МПК
C07F 9/50 (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07F 9/50 (2013.01); *C07F 9/53* (2013.01)

(21)(22) Заявка: 2015116292, 30.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.09.2013

Дата регистрации:
 21.04.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 01.10.2012 ЕР 12006822.6;
 18.07.2013 ЕР 13003616.3

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2016 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 21.04.2020 Бюл. № 12

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 05.05.2015

(86) Заявка РСТ:
 ЕР 2013/070378 (30.09.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2014/053455 (10.04.2014)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
 "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

ГРЮТЦМАХЕР Хансйорг (CH),
 МЮЛЛЕР Георгина (CH)

(73) Патентообладатель(и):
 ЭТХ ЦЮРИХ (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: R.G. Kostyanovskii et al. Bulletin of
 the academy of sciences of the USSR, division of
 chemical sciences, vol. 31, N7, 1433-1441 (таблица
 1, экспериментальная часть, соединение (VI).
 Ekkehard Lindener et al, Zeitschrift fuer
 naturforschung teil B, anorganische chemie,
 organische chemie, verlag der zeitschrift fuer
 naturforschung, tuebingen, 1978, (см. прод.)

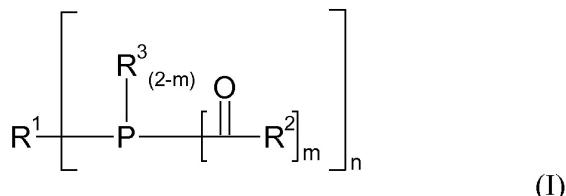
RU 2719592 C2

RU 2719592 C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛФОСФАТОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к новым
 фотоинициаторам и способу их получения,
 которые могут быть использованы в химической
 промышленности. Предложен способ получения
 соединений формулы (I):

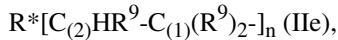


где n равен от 1 до 3, m равен 2, R^2
 представляет собой фенил, необязательно
 имеющий до трех заместителей, выбранных из
 фтора, С1-8алкила, С1-8перфторалкила, С1-
 8алкокси, С1-8перфторалкокси и фенила, R^3
 отсутствует, R^1 при n , равном 1, представляет
 собой заместитель формулы (IIa) или (IIb)

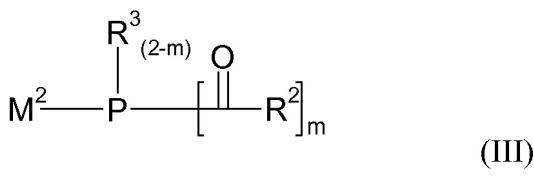
$-C_{(1)}R^6_2-C_{(2)}H(Z)(R^7)$ (IIa), $C_{(1)}R^6_2-N(R^8)_2$ (IIb),

R^1 при n , равном 2-3, представляет собой

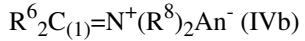
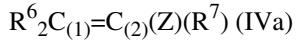
заместитель формулы (Пе)



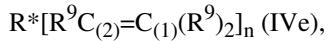
где $C_{(1)}$ связан с атомом фосфора, R^6 и R^7 независимо представляют собой H , Z или R^8 , Z выбран из $-CN$, $-(CO)OH$, $-(CO)OR^8$, $-(CO)NH(R^8)$, $-(CO)N(R^8)_2$, $-(SO_2)R^8$, $-(PO)(R^8)_2$ или пиридинила, R^8 независимо представляет собой C_1-C_4 -алкил, C_2-C_4 -алкенил или фенил, или два R^8 вместе представляют собой алкандиил, где алкил и алкандиильные заместители не прерываются или прерываются не подряд группами, выбранными из $-O-$, $-NR^4-$, и необязательно замещены заместителями, выбранными из оксо, $-(CO)OR^4$, R^* при n , равном 2, представляет собой двухвалентный заместитель, выбранный из $-SO_2-$, и R^* при n , равном 2 или 3, представляет собой $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$, где Het представляет собой O или NR^4 , и R^{10} обозначает C_1-C_{18} -алкан- n -ил, C_2-C_{18} -алкен- n -ил, и карбонильные углероды связаны с $C_{(2)}$, R^4 выбран из H , где алкан- n -ил и алкен- n -ил не прерываются или прерываются не подряд группой $-O-$ и NR^4 , или замещены $-(CO)OR^4$, R^9 представляет собой H , где способ включает взаимодействие соединения формулы (III)



в случае, если n равно 1, с соединениями формулы (IVa) или (IVb)

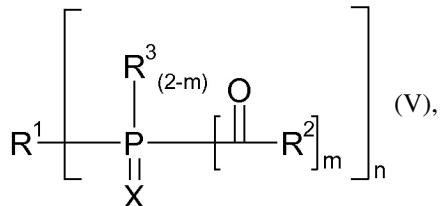


в случае, если n равно 2-3, с соединениями формулы (IVe)



где в формуле (III) и (IVa), (IVb)-(IVe)

(1), (2), R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^* , n , m и Z имеют значение выше, и M^2 представляет собой водород или $1/q$ эквивалент иона q -валентного металла или представляет собой ион аммония или катион гетероцикла, ион гуанидиния или ион первичного, вторичного, третичного или четвертичного органического аммония формулы $[N(C_1-C_{18}\text{-алкил})_sH_t]^+$, где s равно 1, 2 или 3, и t равно $(4-s)$, An^- представляет собой $1/p$ эквивалент p -валентного аниона, и посредством чего взаимодействие, если M^2 представляет собой водород, выполняют в присутствии основания. Также предложен способ получения соединений формулы (V) из вышеуказанного соединения формулы (I)



Взаимодействием с окисляющим веществом. Предложены соединения формулы (I) и (V), и применение соединения (V) в качестве фотоинициатора. 5 н. и 5 з.п. ф-лы, 41 пр.

(56) (продолжение):

vol. 338, N 12, 1457-1460. Jana Podlahova et al. Collection zechosiovak Chem. Commun., 1983, vol. 48, 2604-2608.

WO 2006056541 A1, 01.06.2006. WO 2011003772 A1, 13.01.2011. Kharullin V.K. et al. Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Division of chemical science, 1972, vol. 21, N 9, 1997-2000. Steffen Jockusch et al. Journal of the American chemical society, 1998, vol. 120, 45, 11773-11777. RU 2396287 C2, 10.08.2010. RU2181726 C2, 27.04.2002. Sasse K. "Methoden der organischen chemie", Houben-Weyl G. Thieme Verlag Stuttgart, 1963, vol. 12, 25-28. RU 2554084 C2, 27.06.2015.

RU 2719592 C2

RU 2719592 C2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11)

2 719 592⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C07F 9/50 (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C07F 9/50 (2013.01); *C07F 9/53* (2013.01)

(21)(22) Application: 2015116292, 30.09.2013

(24) Effective date for property rights:
30.09.2013Registration date:
21.04.2020

Priority:

(30) Convention priority:
01.10.2012 EP 12006822.6;
18.07.2013 EP 13003616.3

(43) Application published: 27.11.2016 Bull. № 33

(45) Date of publication: 21.04.2020 Bull. № 12

(85) Commencement of national phase: 05.05.2015

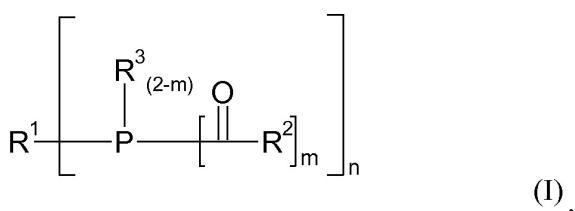
(86) PCT application:
EP 2013/070378 (30.09.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/053455 (10.04.2014)Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(54) ACYLPHOSPHATE PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to novel photoinitiators and a method for production thereof, which can be used in chemical industry. Disclosed is a method of producing compounds of formula (I):

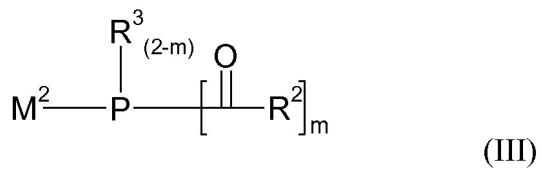
where n is from 1 to 3, m is equal to 2, R² is phenyl

(72) Inventor(s):
**GRYUTTSMAKHER Khansjorg (CH),
 MYULLER Georgina (CH)**

(73) Proprietor(s):
ETKH TSYURIKH (CH)

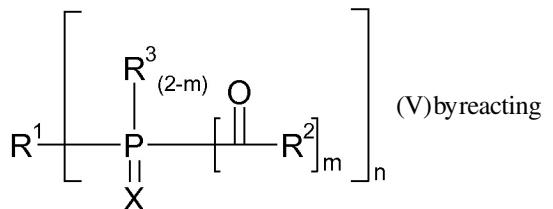
optionally having up to three substituents selected from fluoro, C1-8 alkyl, S1-8perftorlkila, S1-8alkoksi, S1-8perftoralkoksi and phenyl, R³ is absent, R¹ at n equal to 1, is a substitute of formula (IIa) or (IIb)-C₍₁₎R⁶-C₍₂₎H(Z)(R⁷) (IIa), -C₍₁₎R⁶-N(R⁸)₂ (IIb), R¹ at n equal to 2-3, is a substitute of formula (IIe) R*[C₍₂₎HR⁹-C₍₁₎(R⁹)₂]_n (IIe), where C₍₁₎ is bonded to a phosphorus atom, R⁶ and R⁷ independently represent H, Z or R⁸, Z is selected from -CN, -(CO)OH, -(CO)OR⁸, -(CO)NH(R⁸), -(CO)N(R⁸)₂, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂ or

pyridinyl, R^8 independently represents C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl or phenyl, or two R^8 together represent alkanediyl, where alkyl and alkanediyl substitutes are not interrupted or interrupted by non-consecutive groups, selected from -O-, -NR⁴-, and optionally substituted with substitutes selected from oxo, -(CO)OR⁴, R^* at n equal to 2 is a divalent substitute selected from -SO₂-, and R^* at n equal to 2 or 3, is R^{10} (-Het-(C=O)-)_n, where Het is O or NR⁴, and R^{10} is C_1 - C_{18} -alkan-n-yl, C_2 - C_{18} -alken-n-yl, and carbonyl carbons are bonded with C₍₂₎, R⁴ is selected from H, where alkan-n-yl and alkene-n-yl are not interrupted or interrupted in a row by -O- and NR⁴, or substituted -(CO)OR⁴, R⁹ is H, where the method involves reacting a compound of formula (III)



in the case where n equals 1, with compounds of formula (IVa) or (IVb) $R^6_2 C_{(1)} = C_{(2)}(Z)(R^7)$ (IVa) $R^6_2 C_{(1)}$

$_{(1)} = N^+(R^8)_2 A n^-$ (IVb) in case n is equal to 2-3, with compounds of formula (IVe) $R^* [R^9 C_{(2)} = C_{(1)}(R^9)_2]_n$ (IVe), where in formula (III) and (IVa), (IVb)-(IVe)(1), (2), R², R³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R^{*}, n, m and Z have a value higher, and M² is hydrogen or 1/q equivalent of a q-valent metal ion or represents an ammonium ion or a heterocycle cation, guanidinium ion or ion of primary, secondary, tertiary or quaternary organic ammonium of formula [N(C₁-C₁₈-alkyl)_sH_t]⁺, where s equals 1, 2 or 3, and t equals (4-s), An⁻ is 1/p equivalent of p-valent anion, and whereby reaction, if M² is hydrogen, is carried out in the presence of a base. Also disclosed is a method of producing compounds of formula (V) from said compound of formula (I)



with an oxidising agent.

EFFECT: disclosed are compounds of formula (I) and (V), and use of compound (V) as a photoinitiator.
10 cl, 41 ex

Настоящее изобретение относится к универсальному высокоэффективному способу получения моно- и бисацилфосфанов, а также их соответствующих оксидов или сульфидов. Кроме того, изобретение относится к новым фотоинициаторам, получаемым указанным способом.

5 Фотоинициаторы, в частности моно- и бисацилфосфановые оксиды, несущие дополнительные функционализированные заместители, вызывают значительный коммерческий интерес, поскольку фотоинициаторы, которые перестраиваются относительно длины волн, при которой происходит фотоиндуцированное расщепление, или которые связываются с другими вспомогательными веществами, такими как 10 сенсибилизаторы, стабилизаторы или поверхностно-активные агенты, для устранения миграции, например, являются крайне желательными при упаковке пищевых продуктов.

В течение последнего десятилетия были опубликованы многие подходы для достижения этих целей.

15 В ЕР 1135399 А описан способ получения моно- и бисацилфосфанов и их соответствующих оксидов и сульфидов, способ, включающий стадии взаимодействия замещенных моногалогенфосфанов или дигалогенфосфанов со щелочным металлом или сочетанием магния и лития, в случае необходимости, в присутствии катализатора, дополнительного взаимодействия полученных металлизированных фосфанов с 20 галогенидами карбоновых кислот и, наконец, окисления полученных моно- или бисацилфосфанов с помощью окислителей, переносящих серу или кислород.

25 Как описано в WO05/014605A, бисацилфосфаны получают способом, включающим стадии первого взаимодействия моногалогенфосфанов или дигалогенфосфанов со щелочным металлом в растворителе в присутствии источника протонов, и последующего взаимодействия полученных таким образом фосфанов с галогенидами карбоновых кислот.

30 В WO 2006/056541 А описан способ получения бисацилфосфанов, который включает стадии восстановления элементарного фосфора или тригалогенидов фосфора $P(Hal)_3$ с натрием для получения фосфида натрия Na_3P , затем добавление стерически объемных спиртов для получения фосфида натрия $NaPH_2$, взаимодействие указанного фосфида натрия с двумя эквивалентами галогенида карбоновой кислоты с получением 35 бисацилфосфидов натрия и, наконец, взаимодействие указанных бисацилфосфидов натрия с электрофильными агентами с получением бисацилфосфанов.

40 В WO 2006/074983 А описан способ получения бисацилфосфанов сначала путем каталитического восстановления монохлор- или дихлорфосфинов водородом при температуре от 20 до 200°C под давлением в присутствии третичного алифатического амина или ароматического амина в аprotонном растворителе с получением соответствующих свободных от галогенов фосфанов и последующим взаимодействием указанных фосфанов с галогенидами карбоновых кислот с получением моно- или бисацилфосфанов.

45 Тем не менее для модификации без ацильного(ых) заместителя(ей) на атоме фосфора вышеуказанные способы требуют либо

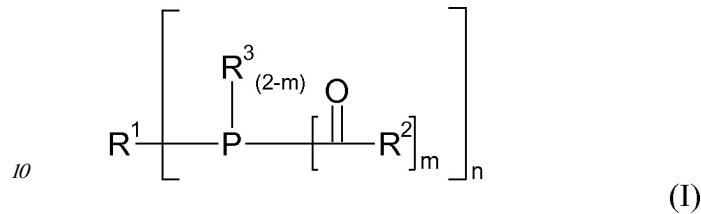
- первоначальное использование органического моно- или дигалогенфосфана, уже несущего такой(ие) заместитель(и) на первой стадии восстановления или металлизирования, которая значительно снижает вариабельность возможных схем замещения, или

- если применяют, например, фосфиды натрия $NaPH_2$, использование электрофильных соединений, несущих реакционноспособную функциональную группу галогена в

заместителе для введения, что делает эти способы коммерчески менее привлекательным.

В итоге, все еще существует потребность в высокоэффективном и универсальном способе получения функционализированных моно- или бисацилфосфанов, а также их соответствующих оксидов и сульфидов.

5 В настоящее время обнаружили способ получения соединений формулы (I):



где

п представляет собой целое число, предпочтительно, целое число от 1 до 6, более предпочтительно, 1, 2, 3 или 4, и еще более предпочтительно, 1 или 2,

15 m равно 1 или 2,

R^1 , в случае, когда n равно 1, представляет собой заместитель формулы (Па)

$-C_{(1)}R^6_2-C_{(2)}H(Z)(R^7)$ (Па),

где

20 (1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, где $C_{(1)}$ связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), и

Z представляет собой заместитель, выбранный из группы, состоящей из $-CN$, $-NO_2$,

$-(CO)H$, $-(CO)R^8$, $-(CO)OH$, $-(CO)OR^8$, $-(CO)NH_2$, $-(CO)NH(R^8)$, $-(CO)N(R^8)_2$, $-(SO_2)R^8$, $-(PO)(R^8)_2$, $-(PO)(OR^8)_2$, $-(PO)(OR^8)(R^8)$ или гетероарила,

каждый заместитель R^6 и R^7 независимо представляет собой водород, Z или R^8 , и R^8 , независимо от других заместителей R^8 , которые могут присутствовать в заместителе формулы (Па), представляет собой алкил, алкенил или арил, или два

30 заместителя R^8 , независимо от того, являются ли они оба частью заместителя Z или принадлежат к разным заместителям, выбранным из Z , R^6 и R^7 , вместе представляют собой алкандиил или алкендиил или, альтернативно, когда два заместителя $-(CO)R^8$ присутствуют в заместителе формулы (Па), представляют собой вместе $-O-$ или $-NR^4-$,

35 при этом алкил, алкенил, арил, алкандиильные и алкендиильные заместители

- либо не прерываются, либо прерываются один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

$-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-SO_2NR^4-$, NR^4SO_2- , $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $(CO)O-$, $-O(CO)O-$, $-NR^4$

40 $(CO)NR^4-$, $NR^4(CO)-$, $-(CO)NR^4-$, $-NR^4(CO)O-$, $-O(CO)NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2O-$, $-Si(R^5)_2O-$,

и

45 - либо не прерываются, либо прерываются, дополнительно или альтернативно, или один раз, два раза или более чем два раза, двухвалентными остатками, выбранными из группы, состоящей из гетероциклогидиила и арилдиила,

и

- либо не замещены, либо замещены, дополнительно или альтернативно, либо один

раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из оксо, гидрокси, галоген, циано, азидо, C_6 - C_{14} -арил, C_1 - C_8 -алкокси, C_1 - C_8 -алкилтио, $-SO_3M$, $-COOM$, PO_3M_2 , $-PO(N(R^5)_2)_2$, $PO(OR^5)_2$, $-SO_2N(R^4)_2$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$, $-NR^4(CO)R^5$, $-(CO)OR^4$, $-NR^4(CO)N(R^4)_2$, $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, где $y=1, 2$ или 3 , и предпочтительно также $-N(R^4)_3^+An^-$, или

R^1 , в случае, когда n равно 1 , представляет собой заместитель формулы (IIb), (IIc) или (IId)

$-C_{(1)}R^6_2-N(R^8)_2$ (IIb)
 $-C_{(1)}R^6_2-NH(R^8)$ (IIc)
 $-(C_{(1)}=O)-NHR^8$ (IId),

где

(1) обозначает атом углерода, связанный с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), и

R^1 , в случае, когда $n>1$, в частности 2 - 6 , предпочтительно 2 , 3 или 4 , или в другом варианте осуществления 2 ,

представляет собой заместитель формулы (IIe) или (IIf)

$R^*[C_{(2)}HR^9-C_{(1)}(R^9)_2]_n$ (IIe)
 $R^{**}[NH-(C_{(1)}=O)-]_n$ (IIf),

где в формуле (IIe)

R^* представляет собой или

двуихвалентный заместитель, выбранный из группы, состоящей из $-CO$ - и $-SO_2$ - (при $n=2$), или

n -валентный заместитель, выбранный из группы, состоящей из гетероарил- N -ила и $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$, где Het независимо представляет собой или O , или NR^4 , и R^{10} обозначает алкан- n -ил, алкен- n -ил или арил- n -ил, и где карбонильные углероды связаны с $C_{(2)}$ атомами углерода,

где вышеуказанные заместители алкан- n -ил и алкен- n -ил R^{10}

- либо не прерываются, либо прерываются один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

$-O-$, $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $-(CO)O-$, $NR^4(CO)-$, $-(CO)NR^4-$,

и

- либо не прерываются, либо прерываются, дополнительно или альтернативно, или один раз, два раза или более чем два раза, арилдиилом,

и

- либо не замещены, либо замещены, дополнительно или альтернативно, либо один раз, два раза или более чем два раза заместителями, выбранными из группы, состоящей из

гидрокси, C_1 - C_8 -алкокси, $-COOM$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$, $-NR^4(CO)R^5$, $-(CO)OR^4$,

(1) и (2) указывают на нумерацию атома углерода, где каждый из n $C_{(1)}$ атомов

углерода связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), посредством связи "-", показанной с правой стороны квадратной скобки, и

R^9 независимо друг от друга представляют собой водород, алкил, алкенил или арил, или два заместителя R^9 независимо от того, связаны они оба с $C_{(2)}$ или не нет, вместе представляют собой алкандиил или алкендиил,

где вышеуказанные заместители алкил, алкенил, алкан- n -ил и алкен- n -ил R^9

- либо не прерываются, либо прерываются, один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

$-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-SO_2NR^4-$, NR^4SO_2- , $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $(CO)O-$, $-O(CO)O-$, $-NR^4$
 $(CO)NR^4-$, $NR^4(CO)-$, $-(CO)NR^4-$, $-NR^4(CO)O-$, $-O(CO)NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2O-$,
 $-Si(R^5)_2O-$, и

- либо не прерываются, либо прерываются, дополнительно или альтернативно, или один раз, два раза или более чем два раза, двухвалентными остатками, выбранными из группы, состоящей из гетероциклоида и арилдиила, и

- либо не замещены, либо замещены, дополнительно или альтернативно, либо один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из оксо, гидрокси, галогена, циано, азидо, C_6-C_{14} -арила, C_1-C_8 -алкокси, C_1-C_8 -алкилтио, $-SO_3M$, $-COOM$, PO_3M_2 , $-PO(N(R^5)_2)_2$, $PO(OR^5)_2$, $-SO_2N(R^4)_2$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$, $-NR^4(CO)R^5$, $-(CO)OR^4$, $-NR^4(CO)N(R^4)_2$, $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, где $y=1, 2$ или 3 , и предпочтительно, также $-N(R^4)_3^+An^-$,

и где в формуле (II)

R^{**} представляет собой n -валентный заместитель, выбранный из группы, состоящей из алкан- n -ила, алкен- n -ила и арил- n -ила, и где R^{**} связан с атомами азота, где вышеуказанные заместители алкан- n -ил и алкен- n -ил

- либо не прерываются, либо прерываются, один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из $-O-$, $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $-(CO)O-$, $-NR^4(CO)-$, $-NR^4(CO)O-$, $-NR^4(CO)NR^4-$, $-(CO)NR^4-$ или изоцианурата, оксадиазинтриона, уретдиона, биурета или аллофанатных групп и

- либо не прерываются, либо прерываются, дополнительно или альтернативно, или один раз, два раза или более чем два раза арилдиилом, и

- либо не замещены, либо замещены, дополнительно или альтернативно, либо один раз, два раза или более чем два раза заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидрокси, $-NCO$, C_1-C_8 -алкокси, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$, $-NR^4(CO)R^5$, $-(CO)OR^4$,

(1) показывает нумерацию атома углерода, где каждый из n $C_{(1)}$ атомов углерода связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I) посредством связи "-", показанной с правой стороны квадратной скобки, и

R^2 и R^3 представляют собой, независимо друг от друга, арил или гетероциклик, алкил или алкенил, где вышеуказанные алкильные и алкенильные заместители R^2 и R^3

- либо не прерываются, либо прерываются, один раз, два раза или более чем два

раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из
 -O-, -NR⁴-, -CO-, -OCO-, -O(CO)O-, NR⁴(CO)-, -NR⁴(CO)O-, O(CO)NR⁴-, -NR⁴(CO)NR⁴-,
 и

5 - либо не прерываются, либо прерываются, дополнительно или альтернативно, или
 один раз, два раза или более чем два раза двухвалентными остатками, выбранными из
 группы, состоящей из гетероциклоида и арилдиила, и

10 - либо не замещены, либо замещены, дополнительно или альтернативно, либо один
 раз, два раза или более чем два раза заместителями, выбранными из группы, состоящей
 из

оксо, гидроксила, галогена, циано, C₆-C₁₄-арила; гетероциклила, C₁-C₈-алкокси,
 C₁-C₈-алкилтио, -COOM, -SO₃M, -PO₃M₂, -SO₂N(R⁴)₂, -NR⁴SO₂R⁵, -N(R⁴)₂-, -N<sup>+(R⁴)₃An⁻-,
 -CO₂N(R⁴)₂, -COR⁴-, -OCOR⁵, -O(CO)OR⁵, NR⁴(CO)R⁴, -NR⁴(CO)OR⁴, O(CO)N(R⁴)₂, -NR⁴
 15 (CO)N(R⁴)₂,</sup>

где во всех формулах, где используется,

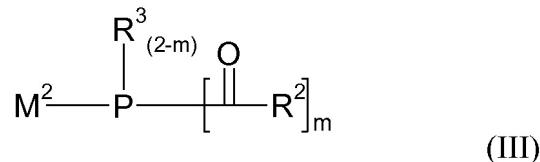
R⁴ независимо выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₈-алкила, C₆-C₁₄-арила
 и гетероциклила, или N(R⁴)₂ в целом представляет собой N-содержащий гетероцикл,
 20 R⁵ независимо выбран из группы, состоящей из C₁-C₈-алкила, C₆-C₁₄-арила и
 гетероциклила, или N(R⁵)₂ в целом представляет собой N-содержащий гетероцикл,

25 M представляет собой водород, или 1/q эквивалент иона q-валентного металла или
 представляет собой ион аммония или ион гуанидиния или ион первичного, вторичного,
 третичного или четвертичного органического аммония, в частности, формулы
 [N(C₁-C₁₈-алкил)_sH_t]⁺, где s равно 1, 2 или 3 и t равно (4-s) и

An⁻ представляет собой 1/p эквивалент p-валентного аниона,

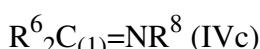
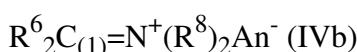
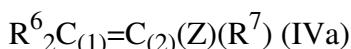
способ, включающий по меньшей мере стадию взаимодействия соединения формулы

30 (III)



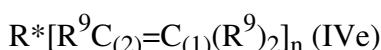
35 в случае, если n равно 1,

с соединениями формулы (IVa), (IVb), (IVc) или (IVd)



в случае, если n>1,

45 с соединениями формулы (IVe) или (IVf)



где в формуле (III) и (IVa)-(IVf)

(1), (2), R², R³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R^{*}, R^{**}, n, m, An⁻ и Z имеют такие же значения, как описано в формуле (I) и (IIa)-(IIf) выше, и

где в формуле (II)

⁵ M² представляет собой водород, или 1/q эквивалент иона q-валентного металла или представляет собой ион аммония или катион гетероцикла, ион гуанидиния или ион первичного, вторичного, третичного или четвертичного органического аммония, в частности формулы [N(C₁-C₁₈-алкил)_sH_t]⁺, где s равно 1,2 или 3, и t равно (4-s) и

¹⁰ посредством чего взаимодействие, если M² представляет собой водород, выполняют в присутствии основания.

¹⁵ В одном из вариантов осуществления, где M² представляет собой 1/q эквивалент иона q-валентного металла или ион четвертичного органического аммония или катион гетероцикла, добавляют кислоту, предпочтительно, кислоту с рKa 5 или меньше, при температуре 25°C, измеренной в воде или в водной эталонной системе, после реакции протонирования промежуточных соединений.

²⁰ Соединения формулы (I) могут быть дополнительно функционализированы с помощью стандартных процедур, таких как алкилирования, нуклеофильные замещения, протонирования с кислотами, депротонирования с основаниями, необязательно с последующим ионным обменом и т.п., для получения других соединений формулы (I).

Дальнейшие подробности приведены в примерах.

²⁵ Объем изобретения охватывает любые сочетания определений заместителей, параметры и иллюстрации, приведенные выше и ниже, или в общем или в области предпочтений или предпочтительных вариантах осуществления, друг с другом, то есть, также любые сочетания между конкретными областями и областями предпочтений.

Всякий раз, когда в настоящем документе используются термины "включающий", "например", "такие как" и "подобные", они имеют значения в смысле "включая, но ими не ограничиваясь" или "например, без ограничения", соответственно.

³⁰ Используемый в настоящем документе, и, если не оговорено иное, арил обозначает карбоциклические ароматические заместители, где указанные карбоциклические ароматические заместители не замещены или замещены одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до пяти. Например, и преимущественно, заместители выбраны из группы, состоящей из фтора, брома, хлора, йода, нитро, циано, формила или защищенного формила, гидроксила или защищенного гидроксила, C₁-C₈-алкила,

C₁-C₈-галогеналкила, C₁-C₈-алкокси, C₁-C₈-галогеналкокси, C₆-C₁₄-арила, в частности фенила и нафтила, ди(C₁-C₈-алкил)амино, (C₁-C₈-алкил)амино, CO(C₁-C₈-алкил), OCO(C₁-C₈-алкил), NHCO(C₁-C₈-алкил), N(C₁-C₈-алкил)CO(C₁-C₈-алкил),

⁴⁰ CO(C₆-C₁₄-арил), OCO(C₆-C₁₄-арил), NHCO(C₆-C₁₄-арил), N(C₁-C₈-алкил)CO(C₆-C₁₄-арил), COO-(C₁-C₈-алкил), COO-(C₆-C₁₄-арил), CON(C₁-C₈-алкил)₂ или CONH(C₁-C₈-алкил), CO₂M, CONH₂, SO₂N(C₁-C₈-алкил)₂, SO₃M и PO₃M₂.

⁴⁵ В предпочтительном варианте осуществления карбоциклические ароматические заместители являются незамещенными или они замещены одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до трех, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, циано, C₁-C₈-алкила, C₁-C₈-галогеналкила, C₁-C₈-алкокси, C₁-C₈-галогеналкокси, C₆-C₁₄-арила, в частности фенила.

В более предпочтительном варианте карбоциклические ароматические заместители являются незамещенными или они замещены одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до трех, выбранными из группы, состоящей из фтора, C₁-C₈-алкила, C₁-C₈-перфторалкила, C₁-C₈-алкокси, C₁-C₈-перфторалкокси и фенила.

Вышеприведенные определения, включая их предпочтительные варианты, также аналогично применяются к заместителям арилдибутил и арил-n-илу. Предпочтительными арильными заместителями являются C₆-C₁₄-арильные заместители, более предпочтительно, фенил, нафтил, фенантренил и антраценил. Термин C₆-C₁₄ обозначает, что число атомов углерода в соответствующей карбоциклической ароматической кольцевой системе составляет от 6 до 14. Возможные и предпочтительные указанные выше схемы замещения являются также применимыми.

Используемый в настоящем документе, и если не оговорено иное, гетероциклик означает гетероциклические алифатические ароматические или смешанные алифатические и ароматические заместители, в которых ни одного, один, два или три атома в скелете на цикл, но, по меньшей мере, один атом скелета во всей циклической системе, представляет собой гетероатом, выбранный из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, которые не замещены или замещены одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до пяти, при этом заместители выбраны из той же группы, как указано выше, для карбоциклических ароматических заместителей, включая предпочтительные варианты.

Предпочтительными гетероциклик-заместителями и гетероарил-заместителями являются, соответственно, пиридинил, оксазолил, тиофенил, бензофуанил, бензотиофенил, дibenзофуанил, дibenзотиофенил, фуанил, индолил, пиридазинил, пиразинил, имидазолил, пиrimидинил и хинолинил, незамещенные или замещенные одним, двумя или тремя заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, C₁-C₈-алкила, C₁-C₈-перфторалкила, C₁-C₈-алкокси, C₁-C₈-перфторалкокси и фенила.

Приведенные выше определения, включая их предпочтительные варианты, также применяются по аналогии с катионами гетероциклила и гетероарила и двухвалентным гетероциклическим и гетероарилдиильным заместителями.

Предпочтительными катионами гетероциклила являются катионы N-(C₁-C₈-алкил) имидазола или пиридина.

Используемый в настоящем документе, и, если не оговорено иное, защищенный формил представляет собой формильный заместитель, который защищен путем преобразования в аминалль, ацеталь или аминалль-ацетальную смесь, причем аминали, ацетали и аминалль-ацетальная смесь являются или ациклическими, или циклическими.

Например, и преимущественно, защищенный формил представляет собой 1,1-(2,4-диоксицикlopентандиил).

Используемый в настоящем документе, и если не оговорено иное, защищенный гидроксил представляет собой гидроксильный радикал, который защищен путем превращения в кеталь, ацеталь или аминалль-ацетальную смесь, причем аминали, ацетали и аминалль-ацетальная смесь являются или ациклическими, или циклическими.

Конкретным примером защищенного гидроксила является тетрагидропиранил (O-THP).

Используемый в настоящем документе, и, если не оговорено иное, алкил, алкандиил, алкенил, алкендиил, алкан-n-ил и алкан-n-ил имеют прямую цепь, являются циклическими или частично, или полностью, разветвленными или неразветвленными.

Термин C₁-C₁₈-алкил означает, что с прямой цепью циклический, или частично или

5 полностью разветвленный или неразветвленный алкильный заместитель содержит от 1 до 18 атомов углерода, за исключением атомов углерода, необязательно присутствующих заместителей к C_1 - C_{18} -алкильному заместителю. То же самое аналогично относится и к алкандиилу, алкенилу, алкендиилу, алкан-*n*-илу и алкен-*n*-илу и другим заместителям, имеющим указанное число атомов углерода.

10 Во избежание неопределенности термин алкенил обозначает заместитель, содержащий по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, независимо от его местоположения в частично или полностью циклическом разветвленном или неразветвленном заместителе с прямой цепью.

15 Конкретными примерами C_1 - C_4 -алкила являются метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, трет-бутил. Дополнительными примерами C_1 - C_8 -алкила являются *n*-пентил, циклогексил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, изооктил. Дополнительными примерами C_1 - C_{18} -алкила являются норборнил, адамантил, *n*-децил, *n*-додецил, *n*-гексадецил, *n*-октадецил.

20 Конкретными примерами C_1 - C_8 -алкандиил-заместителей являются метилен, 1,1-этилен, 1,2-этилен, 1,1-пропилен, 1,2-пропилен, 1,3-пропилен, 1,1-бутилен, 1,2-бутилен, 2,3-бутилен и 1,4-бутилен, 1,5-пентилен, 1,6-гексилен, 1,1-циклогексилен, 1,4-циклогексилен, 1,2-циклогексилен и 1,8-октилен.

25 Конкретными примерами C_1 - C_4 -алкокси-заместителей являются метокси, этокси, изопропокси, *n*-пропокси, *n*-бутокси и трет-бутокси. Дополнительным примером C_1 - C_8 -алкокси является циклогексилокси.

30 Конкретными примерами C_2 - C_{18} -алкенил и C_2 - C_8 -алкенил-заместителей являются аллил, 3-пропенил и бутен-2-ил.

35 Как используется в настоящем документе выше, C_1 - C_8 -галогеналкилом и C_1 - C_8 -галогеналкокси являются C_1 - C_8 -алкил и C_1 - C_8 -алкокси заместители, которые один раз, более чем один раз или полностью замещены атомами галогена. Заместители, которые полностью замещены фтором, называются C_1 - C_8 -перфторалкилом и C_1 - C_8 -перфторалкокси, соответственно.

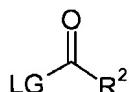
40 Конкретными примерами C_1 - C_8 -галогеналкил-заместителей являются трифторметил, 2,2,2-трифторметил, хлорметил, фторметил, бромметил, 2-бромэтил, 2-хлорэтил, нонафтобутил и *n*-перфтороктил.

45 Способ в соответствии с изобретением требует использование соединений формулы (III). Такие соединения могут быть получены любым способом, известным *per se*, например, и предпочтительно, посредством следующих стадий:

50 А) Контактирование элементарного фосфора со щелочным или щелочноземельным металлом, необязательно в присутствии катализатора или активатора в растворителе с получением металлических фосфидов M^3_3P , где M^3 представляет собой щелочной или 1/2 эквивалент щелочноземельного металла, при этом, как правило, фосфиды присутствуют в полимерной форме и поэтому иногда их называют полифосфидами,

55 Б) необязательно, добавление источника протонов, необязательно в присутствии катализатора или активатора для получения дигидрофосфидов металлов M^3PH_2 , которые могут, в зависимости от источника протонов металла, существовать в виде комплексов;

60 С) взаимодействие указанных дигидрофосфидов или - с двумя эквивалентами галогенангидридов формулы (VI)



5 (VI)

с получением соединений формулы (III), где m равно 2,

- или сначала с одним эквивалентом галогенангирида формулы (VI) и потом с одним эквивалентом формулы (VII)

10 $LG \cdot R^3$ (VII),

или наоборот,

с получением соединений формулы (III), где m равно 1

и в случае, если M^3 отличается от M^2 , дополнительная реакция или с солями металлов формулы (VIII),

15 M^2Hal_q (VIII),

где q обозначает валентность иона металла M^2 ,

или с кислотами формулы (IX)

HAn (IX),

20 где An представляет $1/p$ эквивалент анион p -валентного аниона,

где в формуле (III), (IV), (V), (VI), (VII) и (VIII)

R^2 , R^3 , m и M^2 имеют такие же значения, как приведены выше для формулы (I), и

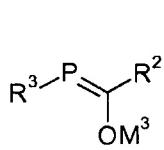
LG обозначает удаляемую группу, предпочтительно, хлор, бром или йод или

$C_1 \cdot C_8$ -алкилсульфонилокси.

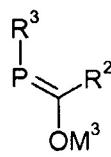
25 Альтернативно соединения формулы (III), когда $m=1$, получают, например и предпочтительно, на стадии контактирования фосфинов H_2PR^3 , с одним из эквивалентов галогенангирида формулы (VI) в присутствии двух эквивалентов основания или путем контактирования фосфидов M^3HPR^3 , с одним из эквивалентов галогенангирида

30 формулы (VI), и, в случае, если M^3 отличается от M^2 , дополнительной реакции или с солями металла формулы (VIII), где в формуле (III), (IV), (V), (VI), (VII) и (VIII) R^2 , R^3 , m и M^2 имеют такие же значения, как приведены выше для формулы (I) и LG обозначает удаляемую группу, предпочтительно хлор, бром или йод или $C_1 \cdot C_8$ -алкилсульфонилокси.

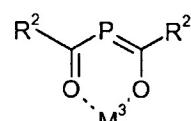
35 Во избежание неопределенности, соединения формулы (III), как показано выше, также охватывают свои изомеры формулы (IIIa), (IIIb) и (IIIc), которые обычно присутствуют и наблюдаются в растворе и твердом состоянии:



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

Формула (III), как показано выше, также охватывает димеры, тримеры и высшие агрегированные комплексы, а также сольватные комплексы или другие соединения, 45 где металл входит в комплекс изображенных здесь соединений.

их изомеры формулы (IIIa), (IIIb) и (IIIc), которые обычно присутствуют и наблюдаются в растворе и в твердом состоянии:

В одном из вариантов осуществления в соединениях формулы (IVa) и (I), если R^1

представляет собой заместитель формулы (Па),

п равнo 1 и т равнo 1 или 2, предпочтительно 2, и

Z представляет собой заместитель, выбранный из группы, состоящей из -CN, -(CO)R⁸,

₅ -(CO)OR⁸, -(CO)N(R⁸)₂, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂, -(PO)(OR⁸)₂, -(PO)(OR⁸)(R⁸) или 2-пиридинил,

R⁶ и R⁷ независимо друг от друга представляют собой водород, Z или R⁸, и

R⁸ независимо от дополнительных заместителей R⁸, которые могут присутствовать в заместителе формулы (Па), представляет собой C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил или

₁₀ C₆-C₁₄-арил, или два заместителя R⁸, независимо от того, являются ли они оба частью

заместителя Z или принадлежат к разным заместителям, выбранным из Z, R⁶ и R⁷,

вместе представляют собой C₁-C₄-алкандиил или C₂-C₄-алкендиил, или, альтернативно,

когда два заместителя -(CO)R⁸ присутствуют в заместителе формулы (Па), вместе

₁₅ представляют собой -O- или -NR⁴-,

где заместители C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил, C₁-C₄-алкандиил и C₂-C₄ алкендиил

- либо не прерываются, либо прерываются один раз, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

₂₀ -O-, -NR⁴-, -CO-, -O(CO)-, (CO)O- или -O(CO)O-, и

- не замещены или замещены, дополнительно или альтернативно, один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из оксо, гидрокси, галогена, циано, C₆-C₁₄-арила, C₁-C₄-алкила, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-алкенил,

₂₅ PO(OR⁵)₂, -N(R⁴)₂, -CO₂N(R⁵)₂, -Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, -OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, когда y=1, 2 или 3, и
предпочтительно, также -N(R⁴)₃⁺An⁻,

В другом варианте осуществления, в соединениях формулы (IVa) и (I), если R¹¹
представляет собой заместитель формулы (Па), п равнo 1, и т равнo 1 или 2,
₃₀ предпочтительно 2, и

Z представляет собой заместитель, выбранный из группы, состоящей из -CN, -(CO)R⁸,
-(CO)OR⁸, -(CO)N(R⁸)₂, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂, -(PO)(OR⁸)₂ или 2-пиридинил,

R⁶ представляет собой водород,

₃₅ R⁷ представляет собой водород, Z или R⁸, и

R⁸ независимо от дополнительных заместителей R⁸, которые могут присутствовать в заместителе формулы (Па), представляет собой C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил, или два заместителя R⁸, независимо от того, являются ли они оба частью заместителя Z или

₄₀ принадлежат к различным заместителям, выбранным из Z, R⁶ и R⁷, вместе представляют собой C₁-C₄-алкандиил или C₂-C₄-алкендиил или, альтернативно, в случае, если два

заместителя -(CO)R⁸ присутствуют в заместителе формулы (Па), вместе представляют собой -O- или -NR⁴-,

₄₅ где заместители C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил, C₁-C₄-алкандиил и C₂-C₄-алкендиил

- либо не прерываются, либо прерываются один раз, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

-O-, -NR⁴-, -CO-, и

- не замещены или замещены, дополнительно или альтернативно, один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из оксо, гидрокси, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-алкенила, PO(OR⁵)₂, -N(R⁴)₂, -CO₂N(R⁵)₂, -Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, -OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, когда y=1, 2 или 3, и предпочтительно, также -N(R⁴)₃⁺An⁻,

В другом варианте осуществления, в соединениях формулы (IVa) и (I), если R¹ представляет собой заместитель формулы (IIa), n равно 1, и m равно 1 или 2,

предпочтительно 2, и

Z представляет собой заместитель, выбранный из группы, состоящей из -CN, -(CO)OR⁸, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂, -(PO)(OR⁸)₂ или 2-пиридил,

R⁶ представляет собой водород,

R⁷ представляет собой водород, Z или метил, и

R⁸ независимо от дополнительных заместителей R⁸, которые могут присутствовать в заместителе формулы (IIa), представляет собой C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил, или два заместителя R⁸, независимо от того, являются ли они оба частью заместителя Z или 20 принадлежат к различным заместителям, выбранным из Z, R⁶ и R⁷, вместе представляют собой C₁-C₄-алкандиил или C₂-C₄-алкендиил или, альтернативно, в случае, если два заместителя -(CO)R⁸ присутствуют в заместителе формулы (IIa), вместе представляют собой -O- или -NR⁴-,

где заместители C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил, C₁-C₄-алкандиил и C₂-C₄-алкендиил

- либо не прерываются, либо прерываются один раз, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

-O-, -NR⁴-

и

- не замещены или замещены, дополнительно или альтернативно, один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидрокси, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-алкенила, PO(OR⁵)₂, -N(R⁴)₂, -CO₂N(R⁵)₂, -Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, -OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, когда y=1, 2 или 3, и предпочтительно, также -N(R⁴)₃⁺An⁻,

В дополнительном варианте осуществления используются следующие соединения формулы (IVa):

C₁-C₈-алкиловый эфир акриловой кислоты или метакриловой кислоты, где

C₁-C₈-алкил незамещен или замещен в соответствии с вышеописанной схемой замещения,

предпочтительно метил-, этил-, н-бутил-, изобутил, трет-бутил-, 2-этилгексил- и 2-гидроксиэтилакрилат, изоборнилакрилат, 3-(акрилоилокси)пропилtrimетокси-силан, 2-акрилоксиэтилtrimетиламмония хлорид,

- α -ненасыщенные сульфоны, такие как фенилвинил сульфон,

- α -ненасыщенные лактоны, такие как α -метилен- γ -бутиrolактон,

45 - соединения α -ненасыщенных C₁-C₈-алкил фосфонатов, такие как

диэтилвинилфосфонат,

- ароматические соединения, такие как 2- и 4-винилпиридин

- нитрилы, такие как акрилонитрил,

- C_1 - C_8 -алкиловые эфиры других ненасыщенных кислот, например кротоновой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и коричной кислоты, где C_1 - C_8 -алкил незамещен или замещен в соответствии со схемой замещения, описанной выше,

5 - ангидриды малеиновой кислоты и итаконовой кислоты

и соответствующими соединениями формулы (I) являются соединения, получаемые путем соответствующего взаимодействия соединений формулы (IVa) с соединением формулы (III).

10 В дополнительном варианте осуществления используются следующие соединения формулы (IVa): итаконовый ангидрид, малеимид, акрилонитрил, α -метилен- γ -бутиrolактон, фенил винил сульфон, диэтил винилфосфонат, метилакрилат, 3-(акрилоилокси)пропилtrimетокси-силан, диметил итаконат, винил акрилат, 2-винилпиридин, 2-акриламидо-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол.

15 В одном из вариантов осуществления соединения формулы (IVb) и (I), если R^1 представляет собой заместитель формулы (IIb), R^6 представляет собой водород, R^8 представляет собой C_1 - C_8 -алкил и An- представляет собой галогенид. Примером соединения формулы (IVb) является хлорид N,N-диметилметилениминия.

20 В другом варианте осуществления соединений (IVc) и (I), если R^1 представляет собой заместитель формулы (IIc), R^6 представляет собой C_1 - C_8 -алкил или C_6 - C_{14} -арил, и R^8 представляет собой C_1 - C_8 -алкил или C_6 - C_{14} -арил.

25 В одном из вариантов осуществления соединений формулы (IVd) и (I), если R^1 представляет собой заместитель формулы (IId), R^8 представляет собой C_1 - C_8 -алкил, C_2 - C_8 -алкил или C_6 - C_{14} -арил. Примером соединения формулы (IVd) является циклогексилизоцианат.

30 В одном из вариантов осуществления, в соединениях формулы (IVe) и (I), если R^1 представляет собой заместитель формулы (IIE)

и равно 2 и m равно 1 или 2, предпочтительно 2, и

R^* представляет собой $-CO-$ или $-SO_2-$, предпочтительно $-SO_2-$ и

35 R^9 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_8 -алкил, или два

заместителя R^9 , независимо от того, связаны они оба с $C(2)$ или нет, оба представляют собой C_2 - C_8 -алкандиил, предпочтительно, все заместители R^9 представляют собой водород.

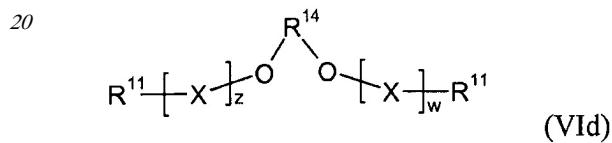
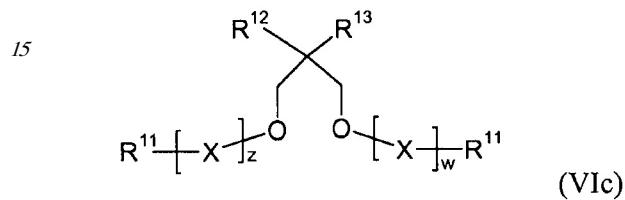
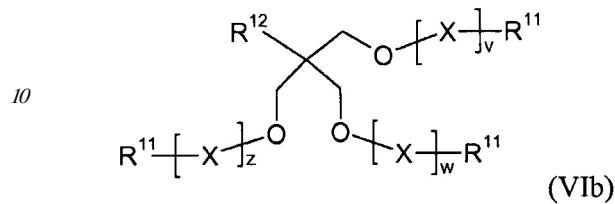
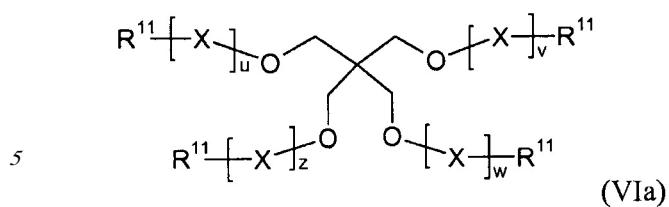
Одно конкретное соединение формулы (IVe) представляет собой дивинилсульфон.

40 В одном дополнительном варианте осуществления в соединениях формулы (I), если

R^1 представляет собой заместитель формулы (IIa) или (IIE),

m равно 1 или 2, предпочтительно 2, и

45 R^* представляет собой заместитель формулы (VIa) или (VIb), или (VIc), или (VID), или (VIe),



где

в формуле (VIIa) n равно 1, 2, 3 или 4,

в формуле (VIIb) n равно 1, 2 или 3,

в формуле (VIIc) и VII(d) n равно 1 или 2,

в формуле (VIIe) n равно 1,

и где

n заместителей R^{11} представляют собой $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$, где (1) указывает на нумерацию атома углерода, при этом каждый из n $C_{(1)}$ атомов углерода связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), и R^{11} связан с X по углероду карбонильной группы и где R^{15} представляет собой водород или метил и остальные заместители R^{11} , если вообще присутствуют, представляют собой или водород, или $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$,

каждый X независимо выбран из группы, состоящей из

$-OCH_2-CH_2-$, $-OCH(CH_3)-CH_2-$, $-OCH_2-CH(CH_3)-$, $-OCH_2-C(CH_3)_2-$, $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$, и

u, v, w и z независимо выбраны из 0 или целого числа от 1 до 20, предпочтительно из 0 или целое число от 1 до 10, более предпочтительно ноль или целого числа от 1 до 5.

В другом варианте осуществления u, v, w и z все равны 0,

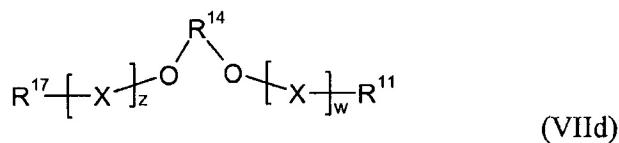
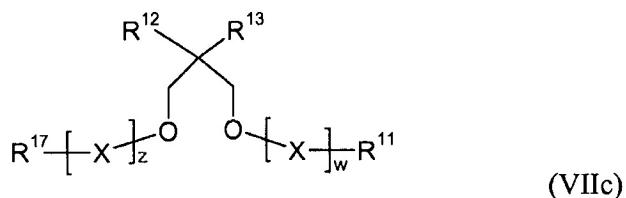
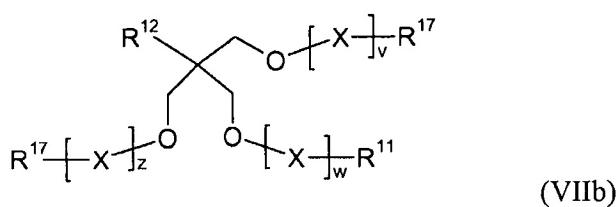
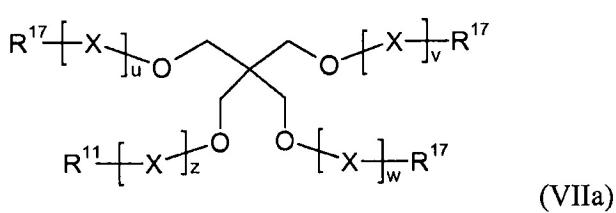
zz выбран из целого числа, равного 1-100, предпочтительно целого числа, равного 2-100, более предпочтительно, целого числа, равного 3-20,

R^{12} и R^{13} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода или C_6 - C_{14} -арила или C_1 - C_{18} -алкила,

R^{14} представляет собой C_2 - C_{18} -алкандиил или X_2 , где X_2 независимо выбран из группы, состоящей из $-CHR^{16}-CH_2-(O-CHR^{16}-CH_2)_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, $-CH_2-CHR^{16}-(O-CH_2-CHR^{16})_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, где f равно 0 или целому числу, равному 1-20, и R^{16} представляет собой метил или водород.

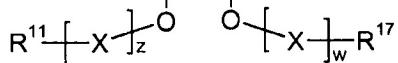
R^{30} выбран из группы, состоящей из водорода или C_6 - C_{14} -арила или C_1 - C_{18} -алкила, где водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, трет-бутил и фенил являются предпочтительными, и водород, метил и этил являются еще более предпочтительными.

Соединения формулы (VIa)-(VIe) могут быть получены взаимодействием соединений формулы (VIIa)-(VIIe) с соединениями формулы (III):

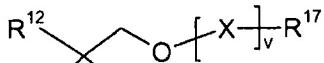




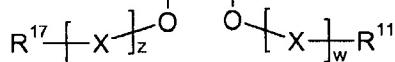
5



(VIIa)



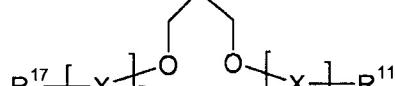
10



(VIIb)



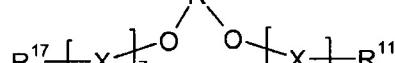
15



(VIIc)

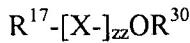


20



(VIId)

25



(VIIe)

где

заместители R^{17} независимо друг от друга, предпочтительно, идентично, выбраны из группы, состоящей из водорода или $\text{C}_{(1)}\text{H}_2=\text{C}_{(2)}\text{HR}^{15}-(\text{C}=\text{O})-$,

30

Конкретными соединениями формулы (VIIa) являются моно-, ди-, три- или тетраакрилированный или -метакрилированный пентаэритрол или их смеси или их этоксилированные или пропоксилированные или смесь этоксилированных и пропоксилированных аналогов.

35

Конкретными соединениями формулы (VIIb) являются моно-, ди- или триакрилированный или -метакрилированный trimетилолпропан или моно-, ди- или триакрилированный или -метакрилированный глицерин или их смеси или их этоксилированные или пропоксилированные, или смесь этоксилированных и пропоксилированных аналогов. Другими примерами являются 1,3-пропандиолдиакрилат и 1,3-бутандиолдиакрилат.

40

Конкретными соединениями формулы (VIIc) являются 1,3-бутандиолдиакрилат, 1,5-пентандиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, глицеринди- или -триакрилат, ди- или полиакрилаты сахарных спиртов, например, сорбит, маннит, диглицерин, треитол, эритрол полиэтиленгликоли, эпокси(мет)акрилаты, уретан(мет)акрилаты и поликарбонат (мет)акрилаты.

45

Конкретными соединениями формулы (VId) являются 1,2-пропандиолдиакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, 1,5-пентандиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, моно-, ди- или полиакрилаты сахарных спиртов, такие как сорбит, маннит, диглицерин, треитол, эритрол полиэтиленгликоли.

Конкретными соединениями формулы (VIIe) являются акриловые или метакриловые сложные эфиры монометиловых илиmonoэтиловых эфиров полиэтиленгликолей или полипропиленгликолей, где z равно представляет собой целое число, равное 2-100, предпочтительно, 3-20.

5 Соединения формулы (VIa)-(VId), в частности, используют в качестве многофункциональных фотоинициаторов, обладающих крайне ценными сшивирующими и связывающими характеристиками, которые не были известны раньше.

10 Соединения формулы (VIa)-(VId), где по меньшей мере один из u , v , z и y не равен нолю, и эти соединения формулы (VIe) используются, в частности, в качестве фотоинициаторов, обладающих (в дополнение к этому) высокой эффективностью, а также хорошими эмульгирующими характеристиками, которые позволяют использовать их в качестве фотоинициаторов в эмульсионной полимеризации с превосходной производительностью.

15 В одном из вариантов осуществления в соединениях формулы (I) и (III) m равно 1 или 2, предпочтительно 2, и

R^2 представляет собой C_6 - C_{14} -арил или гетероциклик или представляет собой C_1 - C_{18} -алкил или C_2 - C_{18} -алкенил,

20 которые либо не прерываются, либо прерываются один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из

25 $-O-$, $-NR^4-$, $-N^+(R^4)_2An^-$, $-CO-$, $NR^4(CO)-$, $-NR^4(CO)O-$, $(CO)NR^4-$, и которые не замещены или замещены, дополнительно или альтернативно, один, два или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из галогена, циано, C_6 - C_{14} -арила; гетероциклила, C_1 - C_8 -алкила, C_1 - C_8 -алкокси, C_1 - C_8 -алкилтио, C_2 - C_8 -алкенила,

30 C_4 - C_{15} -арилалкила, $-COOM$, $SO_2N(R^3)_2-$, $N(R^4)_2-$, $-N^+(R^4)_3An^-$, $-CO_2N(R^4)_2$,

где

35 R^4 независимо выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_8 -алкила, C_6 - C_{14} -арила, C_7 - C_{15} -арилалкила и гетероциклила, или $N(R^4)_2$ в целом представляет собой N -содержащий гетероцикл, или $N^+(R^4)_2An^-$ и $N^+(R^4)_3An^-$ в целом представляют собой или содержат катионный N -содержащий гетероцикл с противоанионом,

40 R^5 независимо выбран из группы, состоящей из C_1 - C_8 -алкила, C_6 - C_{14} -арила, C_7 - C_{15} -арилалкила и гетероциклила, или $N(R^5)_2$ в целом представляет собой N -содержащий гетероцикл, или $N^+(R^5)_2An^-$ и $N^+(R^5)_3An^-$ в целом представляют собой или содержат катионный N -содержащий гетероцикл с противоанионом,

45 M представляет собой водород, литий, натрий, калий, половину эквивалента кальция, цинка или железа (II), или треть эквивалента алюминия (III), или представляет собой ион аммония или ион первичного, вторичного, третичного или четвертичного органического аммония, и

An^- представляет собой 1/р эквивалент р-валентного аниона.

В другом варианте осуществления в соединениях формулы (I) и (III) m равно 2,

R^2 представляет собой C_6 - C_{14} -арил, предпочтительно мезитил или 2,6-диметоксифенил,

более предпочтительно мезитил.

В одном из вариантов осуществления в соединениях формулы (I) M^2 представляет собой водород или натрий.

Способ обычно выполняют путем добавления соединения формулы (IVa)-(IVf) или в чистом виде, или растворенное или сuspendedированное в растворителе, к чистому соединению формулы (III) или его раствору или супензии, и, когда M^2 представляет собой водород, основания. При этом образуется реакционная смесь.

Альтернативно способ выполняют путем добавления соединения формулы (III) или в чистом виде, или растворенного или сuspendedированного в растворителе, и, в случае, когда M^2 представляет собой водород, основания к чистому соединению формулы (IVa)-(IVf) или его раствору или супензии. При этом образуется реакционная смесь.

Время реакции обычно находится в диапазоне от 5 мин до 24 ч, предпочтительно от 30 мин до 12 ч.

Подходящими растворителями являются растворители, которые не вступают во взаимодействие, или практически не взаимодействуют при образовании новых ковалентных связей, с соединениями формулы (III) и (IVa)-(IVf), используемых в реакции.

Такие растворители включают

- ароматические растворители, такие как бензол, толуол и изомерные ксилоны,
- эфиры, такие как диэтиловый эфир, метил трет-бутиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, диметоксиэтан, диэтилоксиэтан и высшие гликолевые эфиры;
- C_1-C_8 моно-, ди- или триспирты или простые эфиры спиртов, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, глицерин, гликоль, 1,4-бутандиол, диэтиленгликоль или триэтиленгликоль,
- амиды, такие как диметилформамид,
- сульфоны, такие как тетраэтилсультон,
- сложные эфиры, такие как этилацетат, и
- вода или смеси вышеуказанных растворителей.

Довольно неожиданно, что реакция может быть выполнена в воде, поскольку это позволяет выполнять способ безвредно для окружающей среды.

Количество растворителя не является сколько-нибудь критическим и ограничивается только коммерческими аспектами, поскольку они должны быть удалены, если соединения должны быть в конечном итоге выделены. Обычно количество растворителя выбирают таким образом, чтобы конечный продукт был полностью растворим в органическом растворителе.

Для облегчения смещивания реакционной смеси в реакционную смесь помещают стандартные мешалки, перемешивающие устройства и/или статические смесительные элементы.

Даже если нет необходимости, перемешивание также может поддерживаться с помощью высокоэнергетических диспергирующих устройств, таких как, например, ультразвуковые сонотроды или гомогенизаторы высокого давления.

Способ может быть выполнен или периодически, или непрерывно.

Типичная и предпочтительная температура реакции для осуществления способа находится в диапазоне от -30°C до 120°C , предпочтительно, от -10 до 80°C и еще более предпочтительно, от 0 до 40°C .

Специалисту в данной области техники очевидно, что, когда желаемая температура реакции выше точки кипения при 1013 гПа используемого растворителя, реакцию проводят при достаточном давлении.

Типичное и предпочтительное реакционное давление для осуществления способа находится в диапазоне от 50 гПа до 10 МПа, предпочтительно, от 500 гПа до 1 МПа и даже более предпочтительно, от 800 гПа до 1,2 МПа. Наиболее предпочтительно, взаимодействие осуществляют при давлении окружающей среды.

5 В процессе взаимодействия образуются соединения формулы (I). Если M^2 представляет собой $1/q$ эквивалент q -валентного иона металла или ион четвертичного органического аммония или катион гетероцикла, образуются соли соединений формулы (I), которые также охвачены настоящим изобретением. В этом случае кислоту добавляют после 10 реакции с получением соединений формулы (I). Подходящими кислотами являются кислоты, имеющие pK_a 7 или меньше, предпочтительно, 5 или меньше, более предпочтительно, 2 или меньше, при температуре 25°C, измеренной в воде.

Примеры подходящих кислот включают хлорид водорода в диэтиловом эфире, серную кислоту, карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота и уксусная кислота.

15 Если M^2 представляет собой водород, реакцию проводят в присутствии основания. Где в дополнение к соединениям формулы (III), когда M^2 представляет собой водород, используют другие соединения формулы (III), когда M^2 не является водородом, в качестве основания могут служить другие соединения без необходимости добавлять другие основания.

20 Количество основания не является критическим и может быть в диапазоне от 0,0001 до 100 моль эквивалентов относительно соединения формулы (III), предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 10 моль эквивалентов, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 1 моль эквивалентов, и даже более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 0,5 моль эквивалентов.

25 Подходящие основания включают аммиак, первичные, вторичные или третичные амины, такие как триэтиламин, триэтаноламин и DBN, N-гетероароматические соединения, такие как незамещенные или замещенные пиридины или хинолины, алкоголяты, такие как литий-, натрий- и калий- -метоксид, -этоксид и -трет-бутоксид, амиды, такие как литий- дизопропилямид, гидроксиды, такие как литий, натрий и калий гидроксид и карбонаты, такие как карбонат лития, натрия и калия. Если воду используют в качестве растворителя, предпочтительно, используют карбонаты и гидроксиды.

30 В одном из вариантов осуществления из реакционной смеси после реакции удаляют основания путем добавления кислоты, предпочтительно вышеуказанной кислоты, и удаляют образованные таким образом соли, путем седиментации и декантации, 35 фильтрации или центрифугирования, предпочтительно, путем фильтрации.

35 Молярное соотношение соединений формулы (IVa)-(IVe) к соединениям формулы (III) зависит от числа n , т.е. количества ацилфосфиногрупп, которые будут в итоге присутствовать в соединениях формулы (I). Обычно на вводимую ацилфосфиногруппу используют от 0,8 до 1,2 моль соединений формулы (III), предпочтительно от 0,9 до 1,0 моль.

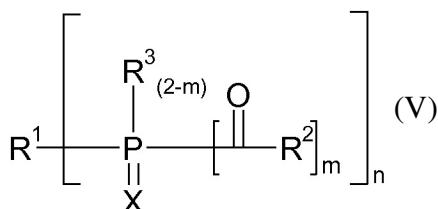
40 Большинство соединений, полученных путем взаимодействия в соответствии с настоящим изобретением, являются новыми. Таким образом, еще один аспект настоящего изобретения относится к указанным новым соединениям формулы (I), с соединениями

45 трет-бутил 3-(бис(2,4,6-диметоксибензоил)фосфино)пропаноат, 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаннитрил и 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил-диэтилфосфонат которые исключены, поскольку известны из WO 2006/056541.

Предпочтительная схема замещения, описанная выше для соединений формулы (I), аналогичным образом применима и здесь. Конкретными примерами являются

3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)дигидрофuran-2,5-дион,
 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пирролидин-2,5-дион,
⁵ 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаннитрил,
 3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)дигидрофuran-2(3Н)-он,
 ди-(2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)сульфон,
 ((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)фенил-сульфон,
 диэтил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этилфосфонат,
¹⁰ метил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат,
 3-(триметоксисилил)пропил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат,
 диметил 2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)сукцинат,
 винил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат,
 N,N-метилен-(бис-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропанамид),
¹⁵ 2-(2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)-пиридин,
 (бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-N-циклогексилформамид,
 N-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-N,N-диметиламин,
 трифлат N-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-N,N,N-триметиламмония,
²⁰ 2-(2-этоксиэтокси)этиловый эфир 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропановой кислоты,
 бис-(3-[2-(2-этоксиэтокси)этоксикарбонил]пропил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфин,
 триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат],
 триметилолпропан моноакрилат бис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат],
²⁵ триметилолпропан бисакрилат моно-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат],
 диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)фумарат,
 диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)малеат и хлорид 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноил-оксиэтилтриметиламмония.

³⁰ Соединения или формула (I) в частности используются в качестве веществ-предшественников для соединений формулы (V)



где R^1 , R^2 , R^3 , n и m имеют аналогичные значения, описанные для формулы (I) выше, включая такие же предпочтительные варианты, и

⁴⁰ X представляет собой кислород или серу, предпочтительно, кислород.

Большинство соединений формулы (V) также являются новыми. Таким образом, еще один аспект настоящего изобретения относится к указанным новым соединениям формулы (V) с соединениями

трет-бутил-3-(бис(2,4,6-диметоксибензоил)фосфорил)пропаноат,

3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаннитрил и

2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил-диэтилфосфонат, которые исключены, поскольку они известны из WO 2006/056541.

Предпочтительная схема замещения, описанная выше для соединений формулы (I),

аналогичным образом применима и здесь.

Конкретными примерами являются

3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)дигидрофуран-2,5-дион,

2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)янтарная кислота,

5 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пирролидин-2,5-дион,

3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаннитрил,

3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)-дигидрофуран-2(3Н)-он,

ди-(2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)сульфон,

((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)фенил-сульфон,

10 диэтил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этилфосфонат,

метил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат,

3-(триметоксисилил)пропил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат,

диметил 2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)сукцинат,

винил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат,

15 N,N-метилен-бис-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропанамид),

2-2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)-пиридин,

3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-N-(1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)пропанамид,

(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-N-циклогексилформамид,

20 метил 3-(фенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат,

2-(2-(фенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)пиридин,

ди-(2-(фенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)сульфон,

2-(2-этоксиэтокси) этиловый эфир 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропановой кислоты,

25 бис-(3-[2-(2-этоксиэтокси)этоксикарбонил]пропил-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфин оксид,

триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат],

триметилолпропан моноакрилат бис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат],

30 триметилолпропан бисакрилат моно-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфорил)пропаноат],

диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)фумарат,

диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)малеат и хлорид 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноил-оксиэтилтриметиламмония.

35 Соединения формулы (V) могут быть получены взаимодействием соединений формулы (I) с окислителем с получением соединений формулы (V), где X представляет собой кислород или сульфицирующее вещество, с получением соединений формулы (V), где X представляет собой серу, способом, хорошо известным специалистам в данной области техники, и как, например, описано в WO 2006/056541.

40 Подходящими окисляющими агентами являются: пероксид водорода, который предпочтительно, используют в виде водного раствора, например, с 30 масс. %, органические пероксиды, такие как трет-бутилгидропероксид; кислород, например, в составе воздушной смеси, или гипохлорит натрия.

Подходящими сульфицирующими агентами являются элементарная сера или

45 органические полисульфиды.

В одном из вариантов осуществления окисление или сульфатирование осуществляют в одной и той же реакционной среде, как в способе для получения соединений формулы (I), т.е., например, реакция, выполняемая в одном реакционном сосуде.

Основным преимуществом способа в соответствии с изобретением является то, что он обеспечивает эффективный и с высоким выходом продукта синтез соединений формулы (I) и (V), протекающей в мягких условиях, различных функциональных групп, которые нельзя получить хорошо известными способами.

5 Соединения формулы (V) используют, в частности, в качестве фотоинициаторов. Поэтому один дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу фотоинициированной полимеризации, в частности, для полимеризации полимеризуемых мономеров, в котором используются соединения формулы (V).

10 Такие способы в частности используют для получения полимерных наночастиц, покрытий, адгезивов, чернил и красящих веществ. Таким образом, изобретение также относится к полимерным наночастицам, покрытиям, адгезивам, чернилам и красящим веществам, получаемым посредством такого способа.

Далее изобретение иллюстрируется примерами, не ограничиваясь ими.

Примеры:

15 I Получение исходных продуктов

1) Получение бис(мезитоил)fosфида натрия

В толстостенной колбе Шленка на 100 мл, снабженной тefлоновой завинчивающейся крышкой, в инертных условиях объединяли натрий (1,73 г, 0,075 ммоль, 3 экв.) и красный фосфор (0,78 г, 0,025 ммоль, 1 экв.). Помещали магнитную мешалку в стеклянной

20 оболочке, и в колбу конденсировали 20 мл аммиака с помощью охлаждения смесью сухой лед/ацетон до температуры -78°C. Затем добавляли диметоксистан (dme) (20 мл), и колбу закрывали и нагревали до комнатной температуры. Через 90 мин перемешивания при комнатной температуре наблюдалось изменение цвета от голубого до темно-желтого, и через еще 30 минут цвет становился интенсивно желтым. Давление в

25 реакционном сосуде было от 7 до 8 бар. Реакционную смесь охлаждали до температуры -40°C. Колбу Шленка, давление в которой теперь было 1 бар, открывали и добавляли трет-бутанол (3,71 г, 0,05 моль, 2 экв.). Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры в течение двух часов. Наконец, растворитель полностью удаляли в вакууме при комнатной температуре. Оставшееся масло растворяли в dme (40 мл). Добавляли

30 по каплям мезитоил хлорид (9,15 г, 0,05 моль, 2 экв.).

i): Выделение продукта в сухих условиях: Реакционную смесь перемешивали в течение одного часа при комнатной температуре, осадок хлорида натрия удаляли путем фильтрации и растворитель упаривали в вакууме. Чистый микрокристаллический продукт может быть получен путем растворения бис(мезитоил)fosфида натрия в dme и осаждения с помощью н-гексана (выход: 5,89 г, 67,7%).

35 ii): Обработка дегазированной водой: Реакционную смесь смешивали со 100 мл дегазированной дистиллированной воды. После перемешивания раствора до полного растворения хлорида натрия реакционную смесь экстрагировали три раза по 50 мл толуола. После удаления толуола в вакууме оставался чистый продукт. Он может 40 содержать небольшие количества воды, которая может быть полностью удалена путем азеотропной отгонки с толуолом. Продукт растворяли в толуоле, и растворитель затем снова удаляли в вакууме. Эту процедуру надо было повторить два или три раза. Выход был такой же, как и в способе a).

т.пл.: 208°C (разложение).

45 ^{31}P ЯМР (101,25 МГц): δ =84,1 м.д. (шир.).

2) Получение бис(мезитоил)fosфана (HP(COMes)₂)

Фосфан получали путем добавления эквимолярного количества хлористоводородной кислоты в эфире (2 М) к соединению, полученному в соответствии с примером 1,

отфильтровывания образовавшегося хлорида натрия и упаривания растворителя в вакууме.

3) Получение мезитоилфенилфосфида натрия

Фосфан PhPH₂ получали в соответствии со способом, описанным Grützmacher et al.

⁵ CHIMIA 2008, 62, No. 1/2. Раствор PhPH₂ (0,38 мл, 3,46 ммоль) и NaO^tBu (0,67 г, 6,92 ммоль, 2 экв.) в толуоле (10 мл) получали в колбе Шленка на 50 мл в атмосфере аргона. Затем в раствор при температуре 0°C добавляли по каплям мезитоил хлорид (0,58 мл, 3,46 ммоль, 1 экв.). Реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры и ¹⁰ перемешивали в течение 2 час, осадок хлорида натрия удаляли путем фильтрации, и растворитель удаляли в вакууме с получением твердого вещества бледно-желтого цвета (0,79 г, 2,84 ммоль, 82%).

³¹P{¹H} ЯМР (101,3 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=49,8 ((E)-изомер), 83,1 ((Z)-изомер) м.д.

II Получение ацилфосфанов и их оксидов

Общий метод получения ацилфосфанов исходя из фосфинов и фосфидов

Получали раствор фосфана или фосфида и, необязательно, триэтиламина или в диметоксиэтане (dme), или в тетрагидрофуране (thf) в колбе Шленка на 50 мл в инертной атмосфере аргона (первый раствор). Затем медленно добавляют раствор соединения, выбранного из соединений формул (IVa)-(IVe) в dme или thf, или неразбавленное ²⁰ соединение (далее обобщенно именуемый второй раствор). После перемешивания в течение двенадцати часов при комнатной температуре для нейтрализации триэтиламина добавляли в эквимолярном количестве 2M раствор хлористоводородной кислоты в диэтиловом эфире. Реакционную смесь перемешивали в течение другого часа при комнатной температуре, затем растворитель удаляли при пониженном давлении.

²⁵ Твердый остаток растворяли в толуоле и нерастворимый остаток гидрохлорида триэтиламина отделяли путем фильтрации. Объем раствора уменьшали в вакууме до половины своего объема и расслаивали с помощью половины оставшегося объема гексана. Полученный кристаллический раствор собирали и сушили в высоком вакууме в течение двенадцати часов.

³⁰ Общий метод получения ацилфосфан оксидов

К раствору ацилфосфана в толуоле добавляли окислитель, и реакционную смесь энергично перемешивали при комнатной температуре в течение двенадцати часов в инертной атмосфере (аргон) и исключая воздействие света в колбе Шленка на 50 мл. После этого растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученный продукт ³⁵ перекристаллизовывали из полярного растворителя, расслаиваемого с неполярным растворителем и хранили при температуре -15°, исключая воздействие света. Осадок собирали путем фильтрации и сушили в вакууме в течение двенадцати часов.

4a) 3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-дигидрофуран-2,5-дион

Первый раствор: HP(COMes)₂ (3 г, 9,19 ммоль) и триэтиламин (0,92 ммоль) в dme (20 ⁴⁰ мл)

Второй раствор: итаконовый ангидрид (1,03 г, 9,19 ммоль) в dme (10 мл)

Количество толуола: 40 мл

Выход: 3,87 г, 96% от теор.

⁴⁵ ³¹P{¹H} ЯМР (121,5 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=48,7 м.д.

4b) 3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)-дигидрофуран-2,5-дион

Ацилфосфан: 1,019 г (2,32 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

4a

Количество толуола: 15 мл

Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,465 мл, 1,1 экв., 2,56 ммоль, 5,5М в декане)

Перекристаллизация: из 7 мл толуола, расслоенного с гексаном (2 мл)

Выход: 0,85 г, 81% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (81 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=22,5 м.д.

4c) 2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)янтарная кислота

Ацилфосфан: 1,58 г (3,60 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

4a

Количество толуола: 20 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,82 мл, 2,2 экв., 7,93 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: из 35 мл диэтилового эфира, расслоенного с гексаном (2 мл)

Выход: 1,53 г, 90% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (121,5 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=24,0 м.д.

5a) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пирролидин-2,5-дион

Первый раствор: HP(COMes)₂ (0,5 г, 1,53 ммоль) и триэтиламин (0,15 ммоль) в dme

(3 мл)

Второй раствор: малеимид (149 мг, 1,53 ммоль) в dme (2 мл)

Количество толуола: 20 мл

Выход: 0,63 г, 97% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ=71,7 м.д.

5b) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пирролидин-2,5-дион

Ацилфосфан: 500 мг (1,18 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

5a

Количество толуола: 10 мл

Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,24 мл, 1,1 экв., 1,30 ммоль, 5,5М в декане)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×7 мл)

Выход: 0,475 г, 92% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (202,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ=25,2 м.д.

6a) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаннитрил

Первый раствор: HP(COMes)₂ (0,5 г, 1,53 ммоль) и триэтиламин (0,15 ммоль) в dme

(5 мл)

Второй раствор: чистый акрилонитрил (0,1 мл, 1,53 ммоль)

Количество толуола: 7 мл

Выход: 0,57 г, 99% от теор.

³¹P ЯМР (162 МГц, d8-thf, 298 К): δ=49,9 м.д. (t, ²J_{PH}=11,91 Гц)

6b) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаннитрил

Ацилфосфан: 418 мг (1,10 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

6a

Количество толуола: 5 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,13 мл, 1,1 экв., 1,21 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: из 10 мл толуола, расслоенного с гексаном (5 мл)

Выход: 0,37 г, 85% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (202,5 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=23,3 м.д.

7a) 3-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-дигидрофуран-2(3Н)-он

Первый раствор: HP(COMes)₂ (3 г, 9,19 ммоль) и триэтиламин (0,92 ммоль) в dme (30

мл)

Второй раствор: неразбавленный α -метилен- γ -бутиrolактон (0,805 мл, 9,19 ммоль)
 Количество толуола: 40 мл
 Выход: 3,71 г, 95% от теор.

⁵ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ =49,1 м.д.

7b) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)-дигидроуран-2(3Н)-он

Ацилфосфан: 1,118 г (2,63 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

7a

Количество толуола: 10 мл

¹⁰ Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,53 мл, 1,1 экв., 2,90 ммоль, 5,5M в декане)

Перекристаллизация: из 4 мл толуола, расслоенного с гексаном (3 мл)

Выход: 0,95 г, 82% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, C₆D₆, 298 К): δ =25,6 м.д.

8a) ди-(2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)сульфон

Первый раствор: HP(COMes)₂ (1,455 г, 4,46 ммоль) и триэтиламин (0,45 ммоль) в dme

(15 мл)

Второй раствор: неразбавленный дивинилсульфон (0,223 мл, 2,23 ммоль)

Количество толуола: 40 мл

²⁰ Выход: 3,4 г, 99% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ =53,3 м.д.

8b) ди-(2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)сульфон

Ацилфосфан: 1,257 г (1,63 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

8a

²⁵ Количество толуола: 15 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,37 мл, 2,2 экв., 3,59 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×7 мл)

Выход: 1,25 г, 96% от теор.

³⁰ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, C₆D₆, 298 К): δ =23,0 м.д.

9a) ((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)-фенил-сульфон

Первый раствор: HP(COMes)₂ (0,5 г, 1,53 ммоль) и триэтиламин (0,15 ммоль) в dme

(3 мл)

Второй раствор: фенил винил сульфон (258 мг, 1,53 ммоль) в dme (2 мл)

³⁵ Количество толуола: 20 мл

Выход: 0,71 г, 94% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ =50,0 м.д.

9b) ((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)-фенил-сульфон

Ацилфосфан: 0,31 г (0,63 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

9a

Количество толуола: 5 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,071 мл, 2,2 экв., 0,69 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×5 мл)

Выход: 0,29 г, 90% от теор.

⁴⁵ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, C₆D₆, 298 К): δ =22,9 м.д.

10a) Диэтил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этилфосфонат

Первый раствор: HP(COMes)₂ (1,03 г, 3,16 ммоль) и триэтиламин (0,32 ммоль) в dme

(10 мл)

Второй раствор: неразбавленный диэтил винилфосфонат (0,485 мл, 3,16 ммоль)

Количество толуола: 40 мл

Выход: 1,38 г, 89% от теор., масло желтого цвета

5 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): $\delta=30,6$ м.д. (д, $J_{\text{PP}}=55,35$ Гц), 57,05 м.д. (д, $J_{\text{PP}}=55,35$ Гц)

10b) Диэтил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этилфосфонат

Ацилфосфан: 0,89 г (1,81 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

10a Количество толуола: 10 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,21 мл, 2,2 экв., 2,00 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×7 мл)

Выход: 90% от теор.

15 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (80 МГц, толуол, 298 К): $\delta=24,44$ м.д. (д, $J_{\text{PP}}=57,6$ Гц), 29,18 м.д. (д, $J_{\text{PP}}=57,6$ Гц)

11a) метил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (514 мг, 1,57 ммоль) и триэтиламин (0,16 ммоль) в dme

20 (5 мл)

Второй раствор: неразбавленный метилакрилат (0,142 мл, 1,57 ммоль)

Внимание: Реакцию проводили при температуре 40°C в течение двенадцати часов

Количество толуола: 6 мл

Выход: 0,63 г, 98% от теор.

25 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): $\delta=50,5$ м.д.

11b) метил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат

Ацилфосфан: 0,33 г (0,79 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

11a

Количество толуола: 5 мл

30 Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,16 мл, 1,1 экв., 0,87 ммоль, 5,5M в декане)

Перекристаллизация: из 7 мл толуола, расслоенного с гексаном (2 мл)

Выход: 0,32 г, 95% от теор., масло желтого цвета после дополнительного

окончательного промывания с помощью 3×5 мл гексана и высушивания

35 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta=26,5$ м.д.

12a) 3-(триметоксисилил)пропил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3 г, 9,19 ммоль) и триэтиламин (0,92 ммоль) в dme (30 мл)

40 Второй раствор: неразбавленный 3-(акрилоилокси)пропилтриметокси-силан (2,032 мл, 9,19 ммоль).

Внимание: Реакцию проводили при температуре 60°C в течение двенадцати часов

Количество толуола: 6 мл

Выход: 4,79 г, 93% от теор., масло желтого цвета после дополнительного окончательного промывания с помощью 3×7 мл гексана и высушивания

45 ^{31}P ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): $\delta=52,1$ м.д. (т, $^2J_{\text{PH}}=11,48$ Гц)

12b) 3-(триметоксисилил)пропил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат

Ацилфосфан: 2,67 г (4,76 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером

12a

Количество толуола: 20 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,54 мл, 2,2 экв., 5,24 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×8 мл)

Выход: 87% от теор.

⁵ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDC_3 , 298 К): δ =25,8 м.д.

13a) диметил 2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)сукцинат

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3 г, 9,19 ммоль) и триэтиламин (0,92 ммоль) в dme (20 мл)

¹⁰ Второй раствор: диметил итаконат (1,454 г, 9,19 ммоль) в dme (10 мл)

Внимание: Реакцию проводили при температуре 60°C в течение двенадцати часов

Количество толуола: 40 мл

Выход: 4,19 г, 94% от теор., масло желтого цвета после дополнительного

окончательного промывания с помощью 3×7 мл гексана и высушивания

¹⁵ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, d8-thf, 298 К): δ =49,4 м.д.

13b) диметил 2-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)метил)сукцинат

Ацилфосфан: 3,72 г (0,77 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером 13a

Количество толуола: 25 мл

²⁰ Окислитель: водный пероксид водорода (0,87 мл, 2,2 экв., 0,85 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×7 мл)

Выход: 97% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDC_3 , 298 К): δ =25,5 м.д.

²⁵ 14a) Винил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2 г, 6,13 ммоль) и триэтиламин (0,61 ммоль) в dme (20 мл)

Второй раствор: неразбавленный винил акрилат (0,64 мл, 6,13 ммоль)

Количество толуола: 30 мл

³⁰ Выход: 2,55 г, 98% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, C_6D_6 , 298 К): δ =51,9 м.д.

14b) Винил 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат

Ацилфосфан: 3,72 г (0,77 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером 13a

³⁵ Количество толуола: 25 мл

Окислитель: кислород, высушенный над пентоксидом фосфора медленно пропускали через перемешиваемый раствор

Перекристаллизация: из толуола (3 мл), расслоенного с гексаном (1 мл)

Выход: 88% от теор.

⁴⁰ $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDC_3 , 298 К): δ =24,8 м.д.

15a) N,N-метилен-(бис-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропанамид)

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2,87 г, 8,78 ммоль) и триэтиламин (0,88 ммоль) в dme (30 мл)

⁴⁵ Второй раствор: неразбавленный N,N-метилен-бис-акриламид (0,690 г, 0,5 экв., 4,39 ммоль)

Внимание: Реакцию проводили при температуре 50°C в течение двенадцати часов

Количество толуола: 60 мл

Выход: 3,484 г, 99% от теор., твердое вещество желтого цвета после дополнительного окончательного промывания с помощью 3×8 мл гексана и высушивания

³¹P{¹H} ЯМР (121,5 МГц, d8-thf, 298 К): δ=50,5 м.д., 50,7 м.д.

15b) N,N-метилен-бис-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропанамид)

Ацилфосфан: 2,98 г (3,70 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером 15a

Количество толуола: 15 мл

Окислитель: водный пероксид водорода (0,84 мл, 2,2 экв., 8,14 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывая гексаном (3×10 мл)

Выход: 2,55 г, 82% от теор.

³¹P{¹H} ЯМР (202,5 МГц, CDCl₃, 298 К): δ=26,8 м.д.

16a) 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)пиридин

Первый раствор: HP(COMes)₂ (3,15 г, 9,64 ммоль) в dme (30 мл)

15 Внимание: Триэтиламин не добавляли, поскольку винилпиридин сам по себе служил в качестве основания

Второй раствор: неразбавленный 2-винилпиридин (1,04 мл, 9,64 ммоль)

Внимание: Реакцию проводили при температуре 50°C в течение двенадцати часов

Количество толуола: 60 мл

20 Выход: 3,83 г, 92% от теор., твердое вещество желтого цвета после дополнительного окончательного промывания с помощью 3×5 мл гексана и высушивания

³¹P{¹H} ЯМР (202,5 МГц, dme, 298 К): δ=52,44 м.д.

16b) 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)пиридин

25 В колбу Шленка на 50 мл помещали HP(COMes)₂ (0,76 г, 2,33 ммоль), который был суспендирован в H₂O (10 мл) в атмосфере аргона. Затем в раствор добавляли неразбавленный 2-винилпиридин (0,25 мл, 1 экв., 2,33 ммоль). Реакционную смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 час. Образование продукта добавления 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)этил)пиридин

30 подтверждали с помощью ³¹P-ЯМР спектроскопии (δ=50,1 м.д.). Устанавливали значение pH раствора равным 7 путем добавления NH₄Cl (76 мг, 0,61 экв., 1,42 ммоль). Потом к раствору добавляли водный H₂O₂. После проведения реакции в течение 12 час при комнатной температуре реакционную смесь обрабатывали экстракцией дихлорметаном (2×5 мл). Органические фазы объединяли, сушили над NaSO₄ и растворитель удаляли в вакууме с получением твердого вещества желтого цвета (0,87 г, 1,98 ммоль, 85%).

³¹P{¹H} ЯМР (101,3 МГц, D₂O, 298 К): δ=24,4 м.д.

16c) 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)пиридин

40 Ацилфосфан: 339 мг (0,79 ммоль) соединения, полученного в соответствии с примером 16a

Количество толуола: нет, используемый взамен растворитель: dme (5 мл)

Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,16 мл, 1,1 экв., 0,86 ммоль, 5,5 М в декане)

Перекристаллизация: нет, но промывали гексаном (3×5 мл)

Выход: 0,34 г, 97% от теор.

45 ³¹P{¹H} ЯМР (101,3 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=27,1 м.д.

17) 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-N-(1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)пропанамид

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (500 мг, 1,53 ммоль) и триэтиламин (0,15 ммоль) в dme (5 мл)

Второй раствор: неразбавленный 2-акриламидо-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол (268 мг, 1,53 ммоль)

5 Внимание: Реакцию проводили при температуре 50°C в течение двенадцати часов
Количество толуола: 15 мл

Выход: не определен, толуольный раствор использовали напрямую для окисления

Окислитель: водный пероксид водорода (0,17 мл, 1,1 экв., 1,68 ммоль, 30%)

Перекристаллизация: нет, но промывали гексаном (3×3 мл)

10 Выход: 0,68 г, 86% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDC_1_3 , 298 К): $\delta=26,1$ и $25,9$ м.д.

18) (бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-N-циклогексилформамид

Первый раствор: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1,098 г, 3,36 ммоль) и триэтиламин (0,17 ммоль) в dme

15 (8 мл)

Второй раствор: неразбавленный дегазированной циклогексил изоцианат (0,43 мл, 3,36 ммоль)

Внимание: Реакцию проводили при комнатной температуре в течение двух часов

Количество толуола: 10 мл

20 Выход: не определен, толуольный раствор использовали напрямую для окисления

Окислитель: трет-бутил гидропероксид (0,35 мл, 1,1 экв., 3,6 ммоль, 5,5M в декане)

Перекристаллизация: нет

Выход: 1,43 г, 91% от теор.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, d8-thf, 298 К): $\delta=0,1$ м.д.

25 19a) N-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-N,N-диметиламин

Первый раствор: $\text{NaP}(\text{COMes})_2$ (434 мг, 1,12 ммоль) в thf (5 мл)

Второй раствор: N,N-диметилметилениминий хлорид (105 мг, 1,12 ммоль) в thf (1 мл, суспензия)

Количество толуола: 20 мл, Хлорид натрия отделяли путем фильтрации

30 Выход: 372 мг, 87% от теор., твердое вещество желтого цвета после дополнительного окончательного промывания с помощью 3×1 мл гексана и высушивания

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, thf, 298 К): $\delta=39,6$ м.д.

19b) трифлат N-((бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)метил)-N,N,N-триметиламмония

35 В колбу Шленка на 20 мл помещали фосфин, полученный в соответствии с примером 19a) (151 мг, 0,39 ммоль), который был растворен в thf (4 мл). Затем к перемешиваемому

раствору добавляли по каплям метил трифлат (45,3 мкл, 0,39 ммоль) в thf (5 мл). После проведения реакции в течение 12 час при комнатной температуре растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердый остаток растворяли в смеси этанола (5 мл) и

40 ацетонитрила (2 мл). Далее через перемешиваемый раствор при комнатной температуре в течение 1 часа медленно пропускали кислород. Растворитель удаляли в вакууме и

полученное твердое вещество бледно-желтого цвета перекристаллизовывали из дихлорметана. Продукт сушили в высоком вакууме в течение двенадцати часов с получением 196 мг (0,35 ммоль, 89% от теор.).

45 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (101,3 МГц, CDC_1_3 , 298 К): $\delta=10,3$ м.д.

20) Метил 3-(фенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат

В ЯМР-пробирке готовили раствор $\text{NaPPh}(\text{COMes})$ (30 мг, 0,11 ммоль), полученный в соответствии с примером 3, в dme (0,5 мл). Затем добавляли раствор

хлористоводородной кислоты в диэтиловом эфире (65 мкл, 0,13 ммоль, 1,2 экв., 2М). После перемешивания раствор концентрировали при пониженном давлении. Твердый осадок белого цвета HPPh(COMes) растворяли в dme (0,5 мл). Снимали спектр ^{31}P -ЯМР для наблюдения химических сдвигов енольной и кето форм HPPh(COMes) δ =49,90 м.д. (с) и δ =-20,11 м.д. (д, J =235 Гц), соответственно.

В раствор добавляли метил акрилат (19,5 мкл, 0,22 ммоль, 2 экв.) и триэтиламин (5 мкл, 0,04 ммоль, 33 моль.%), затем нагревали при температуре 60°C в течение двенадцати часов. Образование продукта подтверждали с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии δ =11,12 м.д. (101,3 МГц, dme, 298 K).

Наконец, в раствор добавляли водный пероксид водорода (17 мкл, 0,16 ммоль, 1,5 экв., 30%) и перемешивали в течение одного часа. Получали желаемый продукт, строение которого могло быть подтверждено с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, dme, 298 K): δ =27,9 м.д.

21) 2-(2-(фенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)-пиридин

В ЯМР-пробирке готовили раствор NaPPh(COMes) (30 мг, 0,11 ммоль), полученный в соответствии с примером 3, в dme (0,5 мл). Затем добавляли раствор хлористоводородной кислоты в диэтиловом эфире (65 мкл, 0,13 ммоль, 1,2 экв., 2М).

После перемешивания раствора концентрировали при пониженном давлении. Твердый осадок белого цвета HPPh(COMes) растворяли в dme (0,5 мл). Снимали спектр ^{31}P -ЯМР для наблюдения химических сдвигов енольной и кето форм HPPh(COMes) δ =49,90 м.д. (с) и δ =-20,11 м.д. (д, J_{PH} =235 Гц), соответственно.

В раствор добавляли 2-винилпиридин (23 мкл, 0,22 ммоль, 2 экв.) и затем нагревали при температуре 60°C в течение двенадцати часов. Образование продукта подтверждали с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии δ =14,65 м.д. (202,5 МГц, dme, 298 K).

Наконец, в раствор добавляли водный пероксид водорода (17 мкл, 0,16 ммоль, 1,5 экв., 30%) и перемешивали в течение одного часа. Получали желаемый продукт, строение которого могло быть подтверждено с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202,5 МГц, dme, 298 K): δ =29,4 м.д.

22) ди-(2-(фенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)этил)сульфон

В ЯМР-пробирке готовили раствор NaPPh(COMes) (30 мг, 0,11 ммоль), полученный в соответствии с примером 3) в dme (0,5 мл). Затем добавляли раствор

хлористоводородной кислоты в диэтиловом эфире (65 мкл, 0,13 ммоль, 1,2 экв., 2М).

После перемешивания раствора концентрировали при пониженном давлении. Твердый осадок белого цвета HPPh(COMes) растворяли в dme (0,5 мл). Снимали спектр ^{31}P -ЯМР для наблюдения химических сдвигов енольной и кето форм HPPh(COMes) δ =49,90 м.д. (с) и δ =-20,11 м.д. (д, J_{PH} =235 Гц) соответственно.

В раствор добавляли дивинил сульфон (5,4 мкл, 0,06 ммоль, 0,5 экв.), который далее нагревали при температуре 60°C в течение двенадцати часов. Образование продукта подтверждали с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии δ =11,66 м.д. (202,5 МГц, dme, 298 K).

Наконец, в раствор добавляли водный раствор пероксида водорода (17 мкл, 0,16 ммоль, 1,5 экв., 30%) и перемешивали в течение одного часа. Получали желаемый продукт, строение которого могло быть подтверждено с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопии.

^{31}P ЯМР (202,5 МГц, dme, 298 К): δ =26,4 м.д.

23) 2-(2-этоксиэтокси) этиловый эфир 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропановой кислоты

Бис(мезитоил)фосфан ($\text{HP}(\text{COMes})_2$, 3,916 г, 12 ммоль) растворяли в dme (40 мл) в 5 атмосфере аргона и добавляли 2-(2-этоксиэтокси)этил акрилат (2,259 г, 12 ммоль, 1 экв.) и NEt_3 (0,17 мл, 1,2 ммоль, 10%). Реакционную смесь перемешивали при комнатной 10 температуре в течение 12 час, затем при температуре 0°C добавляли по каплям HCl (2М в диэтиловом эфире, 0,6 мл, 1,2 ммоль, 0,1 экв.). Смесь перемешивали в течение 30 мин и 15 затем dme удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в толуоле (20 мл) и оставшийся гидрохлорид триэтиламина удаляли путем фильтрации. Затем добавляли водный раствор пероксида водорода (30%, 0,8 мл, 2,2 экв.), исключая воздействие света в течение 15 минут при температуре 0°C. Далее, реакционную смесь перемешивали в течение 6 час. Полученный раствор желтого цвета концентрировали и растворяли в 20 мл ТГФ и сушили над Na_2SO_4 . После фильтрации растворитель удаляли в вакууме в течение 12 час с получением 5,437 г (10,25 ммоль, 85,4%) масла желтого цвета.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDCl_3) δ [м.д.] = 25,09.

24) Бис-(3-[2-(2-этоксиэтокси)этоксикарбонил]пропил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфин 20 оксид

Красный фосфор (P_4 , 0,248 г, 2 ммоль) и нафталин (0,104 г, 0,8 ммоль, 0,1 экв.) 25 сусpendingировали в 10 мл dme. Затем к супензии добавляли свеженарезанные кусочки металлического натрия (Na , 0,552 г, 24 ммоль, 3 экв.). Смесь перемешивали в течение 12 часов, затем к смеси при температуре 0°C добавляли по каплям $^t\text{BuOH}$ (1,61 мл, 16 ммоль, 2 экв.) в 5 мл dme. Полученную супензию черного цвета перемешивали в течение дополнительных 2 часов. Далее добавляли мезитил(этилкарбоксилат) (1,78 мл, 8,8 ммоль, 1,1 экв.) и давали взаимодействовать при температуре 60°C в течение 16 час с получением $\text{Na}[\text{HP-CO}(\text{Mes})]$. К этой супензии желтого цвета при температуре 0°C добавляли по каплям HCl (2М в диэтиловом эфире, 12 мл, 24 ммоль, 3 экв.), и 30 реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин. Затем растворитель и все легколетучие продукты удаляли при пониженном давлении. Остаток опять растворяли в dme (10 мл), и при температуре 0°C добавляли 2-(2-этоксиэтокси) этил акрилат (3,0 мл, 16 ммоль, 2 экв.) и 1,5-диазабицикло-[4,3,0]-нон-5-ен (DBN, 0,1 мл, 0,8 ммоль, 10%). Смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 час. Затем 35 при температуре 0°C добавляли по каплям HCl (2М в диэтиловом эфире, 0,4 мл, 0,8 ммоль, 0,1 экв.), и смесь перемешивали в течение 30 мин, затем dme и все легколетучие продукты удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в толуоле (25 мл), и оставшиеся соли удаляли путем фильтрации. Затем добавляли водный раствор пероксида водорода (30%, 1,9 мл, 2,3 экв.), исключая воздействие света, в течение 15 минут при температуре 0°C, и смесь перемешивали в течение 1 час. Полученный раствор желтоватого цвета концентрировали и растворяли в 50 мл дихлорметана и сушили над Mg_2SO_4 . После фильтрации растворитель удаляли, и остаток сушили в течение 12 час в вакууме с получением 3,679 г (6,43 ммоль, 80,3%) масла слегка желтого цвета.

45 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (121,5 МГц, CDCl_3) δ [м.д.] = 38,5.

25a) Триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат]

В колбе Шленка на 100 мл готовили раствор $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3,031 г, 9,29 ммоль, 3 экв.) и NEt_3 (94 мкл, 0,93 ммоль, 0,3 экв.) в dme (30 мл). После добавления триакрилата

триметилолпропана (0,834 мл, 3,10 ммоль, 1 экв.), раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 12 час. Раствор HCl в диэтиловом эфире (0,5 мл, 0,93 ммоль, 0,3 экв.) и реакционную смесь перемешивали в течение 1 час при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, добавляли толуол (15 мл), и осадок хлорида

5 триэтиламмония отделяли путем фильтрации. После добавления при температуре 0°C водного раствора пероксида водорода (3,2 мл, 30,66 ммоль, 3,3 экв., 30 масс. %) реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 час. Растворитель удаляли в вакууме, оставшееся твердое вещество растворяли в диэтиловом эфире (50 мл) и сушили над NaSO₄. После фильтрации растворитель удаляли при

10 пониженном давлении с получением твердого вещества желтого цвета (3,531 г, 2,70 ммоль, 87%, M=1309,39 г/моль).

³¹P{¹H} ЯМР (121,49 МГц, C₆D₆, 298 К): δ=26,62 м.д.; UV/VIS λ [нм] = 240 (sh.), 291, 362, 394; ИК ν [см⁻¹] =; ESI MS [M+NH₄]⁺ m/z=1340,5753, измер. 1340,5735; т.пл. 79°C.

15 25b) Смесь триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат], триметилолпропан моноакрилат-бис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат] и триметилолпропан бисакрилат-моно-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)-пропаноат]

20 В колбе Шленка на 100 мл готовили раствор HP(COMes)₂ (150 мг, 0,460 ммоль, 1,5 экв.) и NEt₃ (7 мкл, 0,05 ммоль, 0,15 экв.) в 1,2-диметоксиэтане (dme, 1,5 мл). После добавления триакрилата триметилолпропана (82 мкл, 0,306 ммоль, 1 экв.), раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 12 час. Раствор HCl в диэтиловом эфире (25 мкл, 0,05 ммоль, 0,15 экв.) и реакционную смесь перемешивали в течение 1 час при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, добавляли толуол (1,5 мл), и осадок хлорида триэтиламмония отделяли путем фильтрации. Растворитель удаляли в вакууме, оставшееся твердое вещество растворяли в dme (3 мл) и через раствор пропускали сухой водород в течение 20 мин, затем раствор перемешивали в течение 3 час при комнатной температуре. После удаления растворителя при пониженном давлении твердый осадок желтого цвета сушили в высоком вакууме в течение 2 час с получением смеси желаемых продуктов (243 мг, 93%).

30 ³¹P ЯМР (101,3 МГц, ТГФ, 298 К): δ=25,22, 25,26, 25,38 м.д.

26) Диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)фумарат и диметил 2-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)малеат

35 В ЯМР-пробирке в dme (0,5 мл) растворяли HP(COMes)₂ (21 мг, 0,064 ммоль, 1eq.). В раствор добавляли триэтиламин (1 мкл, 11 моль. %) и диметил ацетилен дикарбоксилат (7,9 мкл, 0,064 ммоль, 1eq.). После перемешивания в течение 30 мин снимали спектр ³¹P ЯМР.

40 ³¹P ЯМР (121,49 МГц, dme, 298 К) δ [м.д.] = 56,93 (д, ³J_{РН(цис)}=21,87 Гц) и 59,72 (д, ³J_{РН} (транс)=14,58 Гц)

27) Хлорид 3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноил-оксиэтилтриметиламмония

45 В колбе Шленка на 100 мл в дегазированной дистиллированной воде (10 мл) суспендировали HP(COMes)₂ (1,19 г, 3,65 ммоль, 1 экв.). В суспензию добавляли NEt₃ (50 мкл, 0,365 ммоль, 0,1 экв.), затем хлорид 2-акрилоксиэтилтриметиламмония (1 мл, 3,65 ммоль, 1 экв., 80 масс. % в воде). Колбу сначала выдерживали на ультразвуковой бане при температуре 40°C в течение 2 час. Далее реакционную смесь оставляли

перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 час. Добавляли водную концентрированную соляную кислоту (33 мкл, 0,1 экв., 37 масс. %) для установления pH в диапазоне от 5 до 6. После добавления водного пероксида водорода (0,38 мл, 3,65 ммоль, 1 экв., 30 масс. %) при температуре 0°C реакционную смесь перемешивали при 5 комнатной температуре в течение 12 час. Полученный остаток желтого цвета собирали путем фильтрации и сушили в высоком вакууме в течение 4 час (первая фракция, 0,359 г, 18%). Оставшийся раствор концентрировали в вакууме, и оставшееся твердое вещество перекристаллизовывали из этанола. Получали твердое вещество желтого цвета (вторая фракция, 1,17 г, 60%, M=536,04 г/моль). Общий выход: 78%.

10 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (101,3 МГц, H_2O , 298К): 25,33 м.д.

Примеры 28-31: Эмульсионная полимеризация и полимеризация в массе
Полимеризация в массе (BP)

15 Готовили раствор фотоинициатора (PI) (0,1 моль. %) в мономере (стирол (S), винилацетат (VA)) в дегазированной кварцевой трубке с закрытой перегородкой. Образец облучали ультрафиолетовым светом при интенсивном перемешивании в течение 1,5 час при комнатной температуре. Полученные полимеры промывали метанолом и сушили в высоком вакууме в течение 1 час.

Эмульсионная полимеризация (EP)

20 В кварцевой трубке с закрытой перегородкой перемешивали 12 мл дегазированного раствора SDS (1,7 масс. %) и (PI 0,14 моль. %). Затем добавляли мономер, и суспензию энергично перемешивали в течение 15 мин. Образец облучали ультрафиолетовым светом в течение 1,5 час, затем осаждали полимер с помощью метанола.

25 Облучение ультрафиолетовым светом проводили для всех примеров 28-31 с помощью ртутной газоразрядной лампы (Heraeus TQ 150, 150 W) внутри кварцевой погружной трубки, которая была погружена в баню с растворителем с контролируемой температурой.

Результаты:					
Пример	Фотоинициатор в соответствии с примером	M(PI) [мг]	мономер	V (мономер) [мл]	Выход [%]
28 (EP)	7a	10,8	S	2	74,7
29 (EP)	4c	11,4	S	2	84,7
30 (BP)	5b	14,5	VA	3	63,6
31 (BP)	8b	26,9	VA	3	77,6

30 Полимер по примеру 29 не был растворим в хлороформе или ДМФ, и, таким образом, не может быть охарактеризован с помощью эксклюзионной хроматографии (SEC).

Примеры 32-34: Эмульсионная полимеризация

35 Данное количество фотоинициатора смешивали с дегазированной дистиллированной водой (10 мл для эмульсионной полимеризации без поверхностно-активного вещества, SFEP) или SDS-раствором (2 мл, 10 масс. %) и стиролом (1 мл) в стеклянном сосуде на 40 15 мл. Полученную суспензию энергично перемешивали в течение 15 мин, затем подвергали облучению. Смесь затем облучали синим светодиодом в течение 1,5 час, пока перемешивали, с получением полистирольной дисперсии в воде. Эксперименты с облучением синим светодиодом осуществляли в полости алюминиевого цилиндра (диаметр = 12 см, высота = 25 см), оснащенного 5 м самоклеящейся светодиодной лентой (λ_{max}=465 нм, 60 светодиодов на метр), соединенной с блоком электропитания.

45 Результаты:

пример	Фотоинициатор в соответствии с примером	M(PI) [мг]	Результат:
32(SDS)	18	11,2 (1,23 масс. %)	Белый полистирольный латекс
33(SDS)	19b	11,5 (1,49 масс. %)	Белый полистирольный латекс
34(SFEP)	23	149 (16,4 масс. %)	Белый полистирольный латекс DLS: $Z_{av}=127$ нм, PDI= 0,19

DLS = Динамическое рассеяние света, PDI = Показатель полидисперсности.

Примеры 35-39: Полимеризация в массе

Фотоинициатор (PI) растворяли в мономере (н-бутилакрилат, ВА или 1,6-гександиолдиакрилат, HDDA) и раствор переносили в круглодонный стеклянный сосуд таким образом, чтобы дно сосуда было покрыто жидкостью. Смесь затем облучали при температуре выше комнатной с помощью ртутной газоразрядной лампы (Heraeus TQ 150, 150 Вт) внутри кварцевой погружной трубы, которая была погружена в баню с растворителем с контролируемой температурой в течение 1,5 час (пример 39: 2 час).

Результаты:					
пример	Фотоинициатор в соответствии с примером	M(PI) [мг]	Мономер M	V(M) [мл]	характеристика полимера
35	25a	42 (2,5 масс. %)	ВА	1,5	гелеподобный бесцветный полимер, набухаемый в ТГФ
36	14b	19,7 (1,76 масс. %)	ВА	1,5	гелеподобный бесцветный полимер, набухаемый в ТГФ
37	15b	42 (2,5 масс. %)	ВА	1,5	гелеподобный бесцветный полимер, набухаемый в ТГФ
38	25b	42 (2,5 масс. %)	ВА	1,5	резиноподобный бесцветный полимер, нерастворимый в ТГФ)
39	25a	30 (0,59 масс. %)	HDDA	5	Твердый хрупкий бесцветный полимер, нерастворимый в ТГФ)

Примеры 40 и 41: Полимеризация в растворе

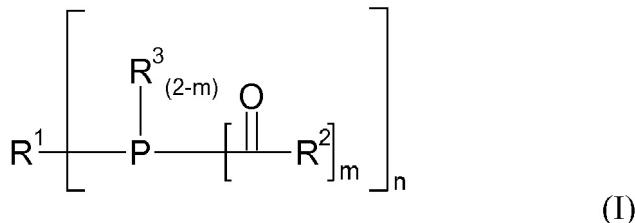
Раствор мономера (1,5 мл) и фотоинициатора (PI) в растворителе получали в стеклянном сосуде на 15 мл с закрытой перегородкой в атмосфере аргона. Раствор облучали синим светодиодом, как описано для примеров 32-34, в течение 2 часов (пример 40) или 1,5 часов (пример 41) при перемешивании.

Результаты:						
Пр.	PI В соответствии с примерами	M (PI) [мг]	мономер M	V (M) [мл]	Растворитель	характеристика полимера
40	23	42 (2,5 масс. %)	ВА	1,5	dme (2 мл)	гелеподобный бесцветный полимер
41	27	42 (2,5 масс. %)	AETMACL	2,3	Вода (5 мл)	водорастворимый полимер

AETMACL: хлорид 2-акрилоксигидротиметиламмония (80% в H₂O).

(57) Формула изобретения

1. Способ получения соединений формулы (I):



где

n представляет собой целое число от 1 до 3,

R^2 представляет собой фенил, незамещенный или замещенный одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до трех, выбранными из группы, состоящей из фтора, C1-8алкила, C1-8перфторлкила, C1-8алкокси, C1-8перфторалкокси и фенила,

⁵ m равно 2,

R^3 отсутствует,

R^1 , в случае, когда n равно 1, представляет собой заместитель формулы (IIa) или (IIb)

¹⁰ $-C_{(1)}R^6_2-C_{(2)}H(Z)(R^7)$ (IIa)

$C_{(1)}R^6_2-N(R^8)_2$ (IIb),

R^1 , в случае, когда n равно 2-3, представляет собой заместитель формулы (IIe)

$R^*[C_{(2)}HR^9-C_{(1)}(R^9)_2]_n$ (IIe),

¹⁵ где

(1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, и $C_{(1)}$ связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I),

где каждый заместитель R^6 и R^7 независимо представляет собой водород, Z или R^8 ,

²⁰ Z представляет собой заместитель, выбранный из группы, состоящей из -CN, -(CO)

OH, -(CO)OR⁸, -(CO)NH(R⁸), -(CO)N(R⁸)₂, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂ или пиридинила,

²⁵ R^8 , независимо от других заместителей R^8 , которые могут присутствовать в заместителе формулы (IIa), представляет собой C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил или фенил,

³⁰ или два заместителя R^8 , независимо от того, являются ли они оба частью заместителя Z или принадлежат к разным заместителям, выбранным из Z , R^6 и R^7 , вместе представляют собой алкандиил,

при этом алкил и алкандиильные и заместители

³⁵ - либо не прерываются, либо прерываются один раз или два раза или более чем два

раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из:

-O-, -NR⁴-,

и

⁴⁰ - либо не замещены, либо один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из:

оксо, -(CO)OR⁴,

R^* при n , равном 2, представляет собой двухвалентный заместитель, выбранный из -SO₂-, и

⁴⁵ R^* при n , равном 2 или 3, представляет собой n -валентный заместитель R^{10} (-Het-(C=

O)-)_n, где Het независимо представляет собой O, или NR⁴, и R^{10} обозначает C1-C18-

алкан- n -ил, C2-C18-алкен- n -ил, и где карбонильные углероды связаны с $C_{(2)}$ атомами углерода,

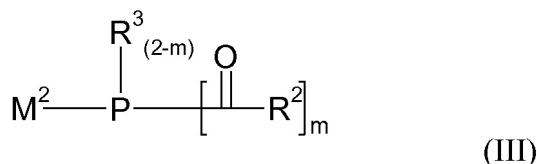
R^4 выбран из водорода,

⁴⁵ где вышеуказанные заместители алкан- n -ил и алкен- n -ил R^{10}

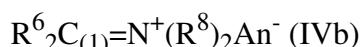
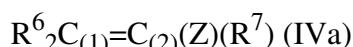
- либо не прерываются, либо прерываются один раз, два раза или более чем два раза, не подряд группой -O- и NR⁴, и

либо замещены, либо один раз, два раза или более чем два раза, заместителями, выбранными из группы, состоящей из -(CO)OR⁴,

5 R⁹ представляет собой водород, включающий стадию взаимодействия соединения формулы (III)



10 в случае, если n равно 1, с соединениями формулы (IVa) или (IVb)



15 в случае, если n равно 2-3, с соединениями формулы (IVe)



где в формуле (III) и (IVa), (IVb)-(IVe)

(1), (2), R², R³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R^{*}, n, m и Z имеют значение выше, и

20 M² представляет собой водород или 1/q эквивалент иона q-валентного металла или представляет собой ион аммония или катион гетероцикла, ион гуанидиния или ион первичного, вторичного, третичного или четвертичного органического аммония формулы [N(C₁-C₁₈-алкил)_sH_t]⁺, где s равно 1, 2 или 3, и t равно (4-s),

25 An⁻ представляет собой 1/p эквивалент p-валентного аниона,

и посредством чего взаимодействие, если M² представляет собой водород, выполняют в присутствии основания.

2. Способ по п.1, где если M² представляет собой 1/q эквивалент иона q-валентного металла или ион четвертичного органического аммония или катион гетероцикла, добавляют кислоту после реакции для протонирования промежуточных соединений.

3. Способ по п.1 или 2, где в соединениях формулы (IVe) и (I), если R¹ представляет собой заместитель формулы (Pe),

R^{*} представляет собой -SO₂- и

35 n равно 2 и m равно 2, и

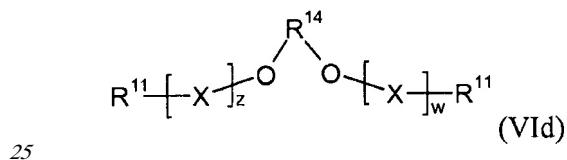
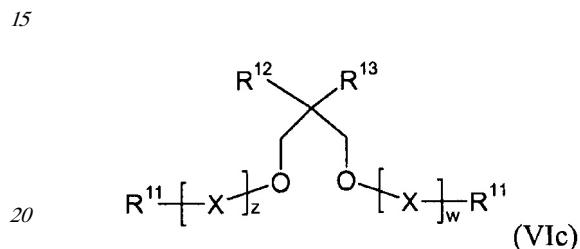
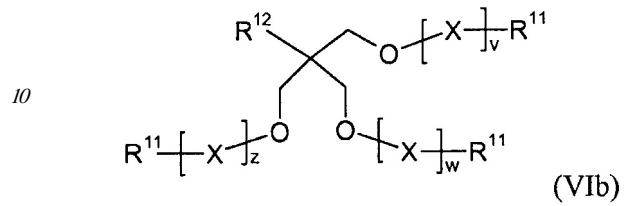
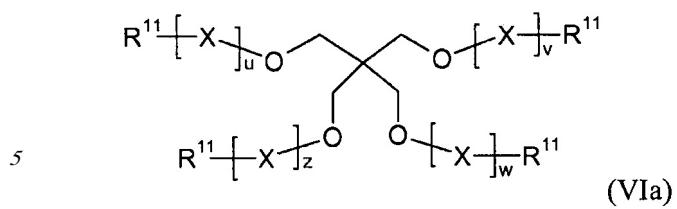
R⁹ представляет собой водород,

или

R^{*} представляет собой заместитель формулы (VIa) или (VIb), или (VIc), или (VID),

40

45



где

в формуле (VIa) n равно 1, 2 или 3,

в формуле (VIb) n равно 1, 2 или 3,

в формуле (VIc) и VI(d) n равно 1 или 2,

в формуле (VIe) n равно 1,

и где

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

5695

5700

5705

5710

5715

5720

5725

5730

5735

5740

5745

5750

5755

5760

5765

5770

5775

5780

5785

5790

5795

5800

5805

5810

5815

5820

5825

zz выбран из целого числа от 1 до 100, предпочтительно, целого числа от 2 до 100, более предпочтительно, целого числа от 3 до 20,

5 R¹² и R¹³ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода или C₆- арила или C₁-C₁₈-алкила,

10 R¹⁴ представляет собой C₂-C₁₈-алкандиил или X₂, где X₂ независимо выбран из группы, состоящей из -CHR¹⁶-CH₂-(O-CHR¹⁶-CH₂-)f-(CHR¹⁶CH₂)-, -CH₂-CHR¹⁶-(O-CH₂-CHR¹⁶-)f-O-(CHR¹⁶CH₂)-, где f равно 0 или целому числу от 1 до 20, и R¹⁶ 10 представляет собой метил или водород, и

15 R³⁰ выбран из группы, состоящей из водорода или C₆ -арила или C₁-C₁₈-алкила, где водород, метил, этил, n-пропил, изопропил, трет-бутил и фенил являются предпочтительными, и водород, метил и этил являются еще более предпочтительными.

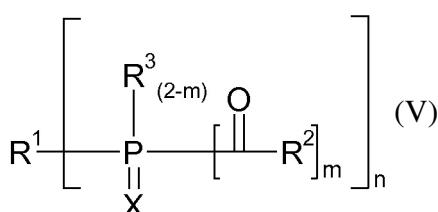
15 4. Способ по любому из пп. 1-3, где

20 m равно 2,

R² представляет собой мезитил или 2,6-диметоксифенил.

5. Способ по любому из пп.1-4, где способ выполняют в воде.

6. Способ получения соединений формулы (V)



где

X представляет собой кислород,

25 m равно 2,

30 R² представляет собой фенил, незамещенный или замещенный одинаковыми или различными заместителями в цикле в количестве до трех, выбранными из группы, состоящей из фтора, C1-8алкила, C1-8перфторлкила, C1-8алкокси, C1-8перфторалкокси и фенила, n равен 3, R³ отсутствует,

35 R¹ представляет собой заместитель формулы (Пе)

R*[C₍₂₎HR⁹-C₍₁₎(R⁹)₂-]n (Пе)

где (1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, и C(1) связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I),

40 R* представляет собой n-валентный заместитель R¹⁰(-Het-(C=O)-)_n, где Het независимо

45 представляет собой или O, или NR⁴, и R¹⁰ обозначает C1-C18-алкан-n-ил или C2-C18-алкен-n-ил, и где карбонильные углероды связаны с C(2) атомами углерода,

R⁴ выбран из водорода или C1-C8-алкила,

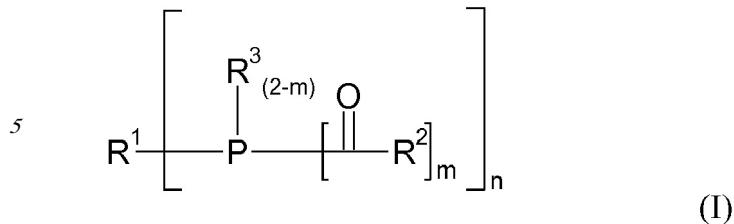
где вышеуказанные заместители алкан-n-ил и алкен-n-ил R¹⁰

45 - либо не прерываются, либо прерываются один раз, два раза или более чем два раза, не подряд, функциональными группами, выбранными из -O-,

R⁹ представляет собой водород,

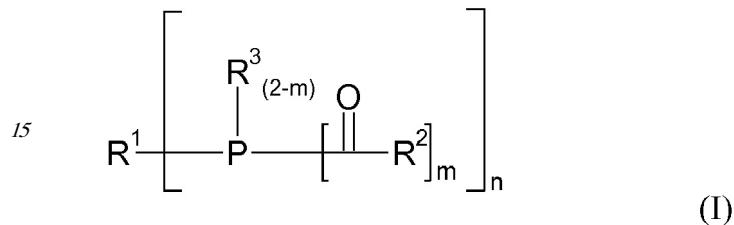
где способ включает стадию взаимодействия соединения формулы (I), полученного

способом по п. 1,



10 с окисляющим веществом, где значения n, m и радикалов R¹-R³ в формуле (I) такие же, как указаны выше для формулы (V).

7. Соединение формулы (I):



где

20 m равно 2,

R² представляет собой мезитил,

R³ отсутствует,

n равно 2,

25 R¹ представляет собой заместитель формулы (IIe)

R*[C₍₂₎HR⁹-C₍₁₎(R⁹)₂-]_n (IIe)

где (1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, и C(1) связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I),

30 R⁹ представляет собой водород,

R* представляет собой двухвалентный заместитель, выбранный из -SO₂- или н-

валентный заместитель R¹⁰(-Het-(C=O)-)_n, где Het представляет собой NR⁴, и R¹⁰

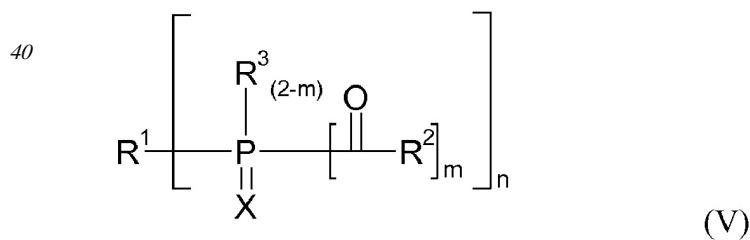
обозначает C1-алкан-н-ил, где карбонильные углероды связаны с C(2) атомами углерода,

35 R⁴ выбран из водорода; или

соединение представляет собой:

триметилолпропан три-[(3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфино)пропаноат].

8. Соединение формулы (V):



45

где

m равно 2,

X представляет собой кислород,

5 R^2 представляет собой мезитил,

R^3 отсутствует,

и равно от 2 до 3,

6 R^1 представляет собой заместитель формулы (Пе)

$R^*[C_{(2)}HR^9-C_{(1)}(R^9)_2]_n$ (Пе)

где (1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, и $C(1)$ связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), и при n , равном 2, R^* представляет собой двухвалентный заместитель, выбранный из $-SO_2^-$, или n -валентный заместитель

10 $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$, где Het представляет собой NR^4 , и R^{10} обозначает С1-алкан- n -ил, и где карбонильные углероды связаны с $C(2)$ атомами углерода,

11 R^4 выбран из водорода,

15 R^9 представляет собой водород,

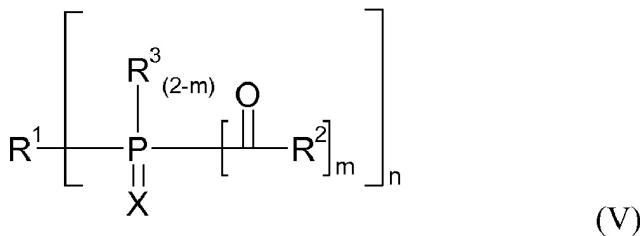
при n , равном 3, соединение формулы (V) представляет собой

триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат].

9. Соединение по п.8, представляющее собой:

триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил) фосфорил)пропаноат].

20 10. Применение соединения формулы (V)



где m равно 2,

30 X представляет собой кислород,

R^2 представляет собой мезитил,

R^3 отсутствует,

и равно от 2 до 3,

35 R^1 представляет собой заместитель формулы (Пе)

$R^*[C_{(2)}HR^9-C_{(1)}(R^9)_2]_n$ (Пе)

где (1) и (2) показывают нумерацию атома углерода, и $C(1)$ связан с центральным атомом фосфора, изображенным в формуле (I), и при, n равном 2, R^* представляет собой двухвалентный заместитель, выбранный из $-SO_2^-$, или n -валентный заместитель

40 $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$, где Het представляет собой NR^4 , и R^{10} обозначает С1-алкан- n -ил, и где карбонильные углероды связаны с $C(2)$ атомами углерода,

45 R^4 выбран из водорода,

R^9 представляет собой водород,

при n , равном 3, соединение формулы (V) представляет собой

триметилолпропан трис-[3-(бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфорил)пропаноат] в качестве фотоинициатора.