

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1017310

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1017310

(22) Ingediend: 08.02.2001

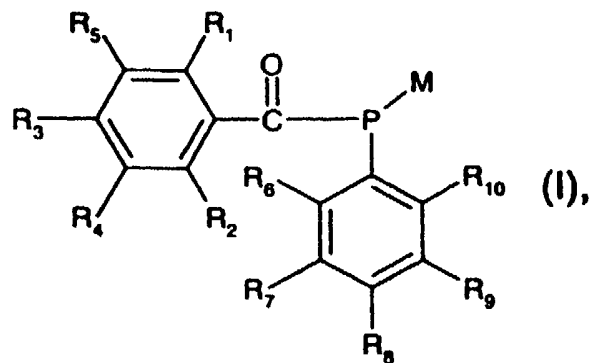
(51) Int.Cl.⁷

C07F9/28, C07F9/50, C07F9/547,
C07F9/58, C07F9/6521, C07F9/653,
C07F9/6553, C07J51/00, C08F2/48,
G03F7/029

(30) Voorrang:
08.02.2000 CH 255/00(41) Ingeschreven:
09.08.2001 I.E. 2001/10(47) Dagtekening:
18.06.2002(45) Uitgegeven:
01.08.2002 I.E. 2002/08(73) Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).(72) Uitvinder(s):
Jean-Pierre Wolf te Maisprach (CH)
Beat Michael Aebli te Basel (CH)
Gebhard Hug te Rheinfelden (CH)(74) Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) Organonmetallieke monoacylarylfosfinen.

(57) Verbindingen met de formule I
waarbij R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{20}
alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen zijn; R_3 , R_4 en R_5
onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl,
 OR_{11} of halogeen zijn; R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onaf-
hankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl;
 C_1 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken
door niet opeenvolgende O-atomen en dat onge-
substitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of
SH, zijn: of R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} OR_{11} , SR_{11} ,
 $N(R_{12})(R_{13})$, fenyl of halogeen zijn; R_{11} C_1 - C_{20}
alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{20}
alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O
of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd
is met OH en/of SH is: R_{12} en R_{13} onafhankelijk
van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloal-
kyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of
vaker is onderbroken door niet opeenvolgende
O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubsti-
tueerd is met OH en/of SH, zijn; of R_{12} en R_{13}
samen C_3 - C_5 alkyleen zijn dat onderbroken kan
zijn door O, S of NR_{14} ; R_{14} waterstof, fenyl,
 C_1 - C_{12} alkyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker
is onderbroken door O of S en dat ongesubsti-
tueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;
en M waterstof, Li, Na of K is; zijn waardevolle
tussenproducten voor de bereiding van asymmetri-
sche bisacylfosfineoxiden en monoacylfosfine-
oxiden.



NL C 1017310

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Organometallieke monoacylarylfosfinen

De onderhavige aanvraag heeft betrekking op organometallieke monoacylarylfosfinen, op de bereiding daarvan en op de toepassing daarvan als uitgangsmaterialen voor de bereiding van acylfosfinen, acylfosfine-oxiden of acylfosfinesulfiden.

Verscheidene gemetalleerde fosfinen zijn bekend als tussenproducten bij de bereiding van acylfosfine-oxiden. Aldus worden bijvoorbeeld in EP 40721 acylfosfinen verkregen door reactie van acylhalogeniden met gemetalleerde diorganofosfinen of gesilyleerde fosfinen of diorganofosfinen.

Door oxidatie van de acyldiorganofosfinen kunnen daaruit de overeenkomende acylfosfine-oxide-fotoinitiatoren worden bereid. In de Zwitserse octrooiaanvraag 2376/98 wordt een proces in een reactor beschreven voor de bereiding van bisacylfosfine-oxiden, waarbij dichloororganofosfinen worden gemetalleerd, men ze vervolgens laat reageren met acylhalogeniden waarbij de overeenkomstige acylfosfinen worden verkregen en vervolgens, door oxidatie of zwaveling, de bisacylfosfine-oxiden of bisacylfosfinesulfiden worden verkregen.

Arylacylfosfinen en de overeenkomstige gemetalleerde verbindingen zijn niet bekend uit de stand der techniek.

In US 5399770 wordt een bisacylfosfine-oxide met twee verschillende acylgroepen beschreven en in US 5218009 wordt in het bijzonder een monoacylfosfine-oxide met twee verschillende niet-acyl-substituenten aan het fosforatoom beschreven.

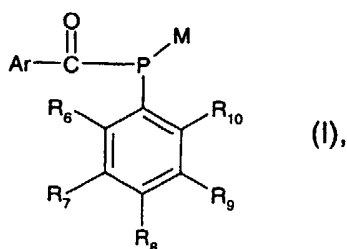
Voor de technologie zijn gemakkelijk toegankelijke uitgangsmaterialen voor de bereiding van acylfosfine-oxiden en acylfosfinesulfiden van groot belang. Van bijzonder belang zijn uitgangsmaterialen die op eenvoudige wijze de bereiding van "asymmetrische" bisacylfosfine-oxiden en bisacylfosfinesulfiden, d.w.z. die met twee verschillende acylgroepen, mogelijk maken.

Er is een werkwijze gevonden voor de bereiding van gemetalleerde arylacylfosfinen die geschikt zijn als uitgangsmaterialen voor de bereiding van acylfosfine-oxide- of acylfosfinesulfide-fotoinitiatoren. De verkregen fosfinen, fosfine-oxiden en fosfinesulfiden zijn nieuw.

De uitvinding verschaft verbindingen met de formule I

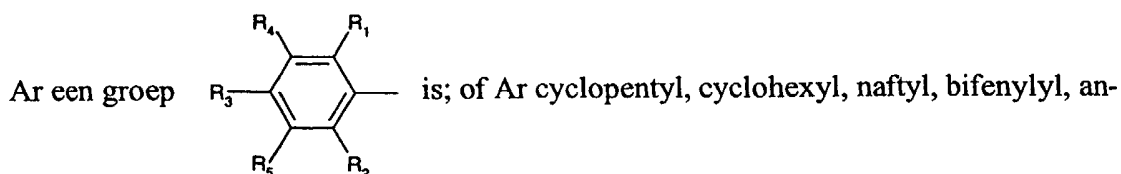
1 0 1 7 3 1 0

5



10 waarbij,

15



tracyl of een O, S of N bevattende, 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of O, S of N bevattende, 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn; R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn; of in ieder geval twee van de resten R₁, R₂, R₃, R₄ en/of R₅ samen C₁-C₂₀ alkyleen vormen, dat onderbroken kan zijn door O, S of NR₁₄;

R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁, fenyl of halogeen zijn;

R₁₁ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of en S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;

R_{14} waterstof, fenyl, C_1 - C_{12} alkyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of en S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is; en M waterstof, Li, Na of K is.

C_1 - C_{24} alkyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_2 - C_{24} alkyl, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_6 alkyl of C_1 - C_4 alkyl. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, icosyl of tetracosyl.

Bijvoorbeeld zijn R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' en R_3' C_1 - C_8 alkyl, in het bijzonder C_1 - C_6 alkyl, bij voorkeur C_1 - C_4 alkyl, met bijzondere voorkeur methyl.

C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_6 alkyl en C_1 - C_4 alkyl zijn overeenkomstig lineair of vertakt en hebben bijvoorbeeld de hierboven gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

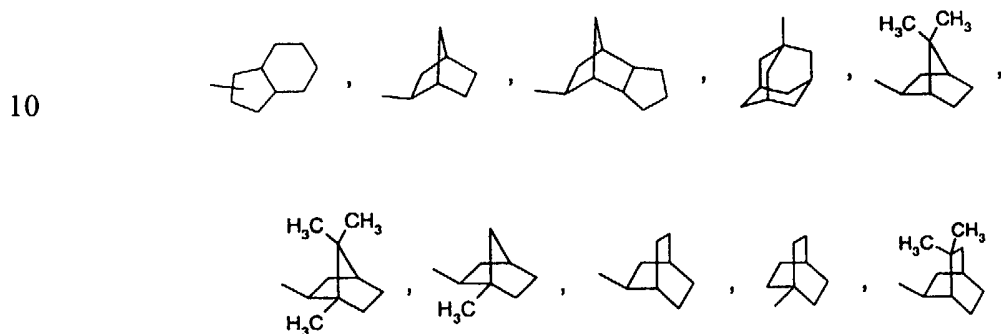
R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} zijn bijvoorbeeld C_1 - C_8 alkyl, in het bijzonder C_1 - C_6 alkyl, bij voorkeur C_1 - C_4 alkyl, bijvoorbeeld methyl of butyl.

C_2 - C_{24} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} is bijvoorbeeld 1-9 keer, b.v. 1-7 keer of een of twee keer onderbroken door O, S of NR_{14} . Als de resten zijn onderbroken door twee of meer O, S of NR_{14} , dan worden de O-atomen, S-atomen of NR_{14} -groepen in ieder geval van elkaar gescheiden door ten minste een methyleengroep. De O-atomen, S-atomen of NR_{14} -groepen zijn dus niet direct opeenvolgend. De alkylrest kan lineair of vertakt zijn. Bijvoorbeeld doen zich structuureenheden zoals $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$, waarbij $z = 1$ tot 9, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ of $-CH_2-N(CH_3)_2$ voor.

C_2 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{18} alkyl, C_2 - C_{12} alkyl die onderbroken zijn door O en eventueel door S zijn eveneens lineair of vertakt en kunnen bijvoorbeeld de hierboven gegeven betekenissen hebben tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen. Ook hier zijn de O-atomen niet opeenvolgend.

C_1 - C_{18} halogeenalkyl is C_1 - C_{18} alkyl zoals hierboven is beschreven, dat enkelvoudig of meervoudig is gesubstitueerd met halogeen. Dit is bijvoorbeeld geperfluoreerd C_1 - C_{18} alkyl. Voorbeelden zijn chloormethyl, trichloormethyl, trifluormethyl of 2-broompropyl, in het bijzonder trifluormethyl of trichloormethyl.

C_3 - C_{24} cycloalkyl, b.v. C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, staat zowel voor afzonderlijke alkylringsystemen alsook voor overbrugde alkylring-systemen. Verder kunnen de resten ook lineaire of vertakte alkylgroepen (zoals hierboven beschreven tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen) bevatten. Voorbeelden zijn cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclo-octyl, cyclododecyl, cycloico-
 5 syl, adamantyl, in het bijzonder cyclopentyl en cyclohexyl, bij voorkeur cyclohexyl. Verdere voorbeelden zijn



15

C_3 - C_8 cycloalkyl, b.v. C_3 - C_6 cycloalkyl, kan de hierboven gegeven betekenissen hebben tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

C_3 - C_{18} cycloalkyl dat is gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen is bij voorkeur tri- of digesubstitueerd op de 2,4,6- respectievelijk 2,6-plaatsen van de cyclo-
 20 alkylring. De voorkeur wordt gegeven aan 2,4,6-trimethylcyclohexyl en 2,6-dimethoxycyclohexyl.

C_2 - C_{24} alkenylresten zijn enkelvoudig of meervoudig onverzadigd en zijn lineair of vertakt en zijn bijvoorbeeld C_2 - C_{18} alkenyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_6 alkenyl of C_2 - C_4 alkenyl. Voorbeelden zijn vinyl, allyl, methallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 2-bute-
 25 nyl, 1,3-pentadienyl, 1-hexenyl, 1-octenyl, decenyl of dodecenyl, in het bijzonder allyl. C_2 - C_{18} alkenyl heeft dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven, tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

Als C_2 - C_{24} alkenylresten onderbroken zijn, bijvoorbeeld door O, dan hebben deze bij-
 voorbeeld de volgende structuren: $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$,
 30 $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ of $-(CH_2)_y-O-CH=CH_2$, waarbij x en y onafhankelijk van elkaar een getal van 1 tot 21 zijn.

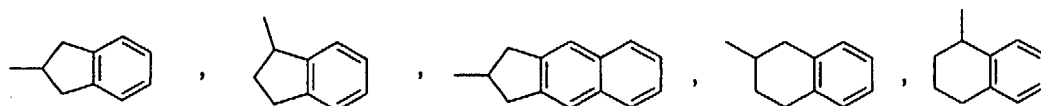
C_3 - C_{24} cycloalkenyl, b.v. C_5 - C_{12} cycloalkenyl, C_3 - C_{12} cycloalkenyl, C_3 - C_8 cyclo-alkenyl, staat zowel voor afzonderlijke alkylringsystemen als tevens voor overbrugde

alkylringsystemen en kan enkelvoudig of meervoudig onverzadigd, b.v. enkelvoudig of tweevoudig onverzadigd, zijn. Verder kunnen de resten ook lineaire of vertakte alkylgroepen (zoals hierboven beschreven tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen) bevatten. Voorbeelden zijn cyclopropenyl, cyclopentenyl, cyclohexenyl, cyclooctenyl, cyclododecenyl, cycloicosenyl, in het bijzonder cyclopentenyl en cyclohexenyl, bij voorkeur cyclohexenyl.

C_6 - C_{14} aryl is bijvoorbeeld C_6 - C_{10} aryl. Voorbeelden zijn fenyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of fenantryl, bij voorkeur fenyl of naftyl, in het bijzonder fenyl.

C_7 - C_{24} arylalkyl is bijvoorbeeld C_7 - C_{16} arylalkyl, C_7 - C_{11} arylalkyl. De alkylrest in deze groep kan ofwel lineair ofwel vertakt zijn. Voorbeelden zijn benzyl, fenylethyl, α -methylbenzyl, fenylpentyl, fenylhexyl, α,α -dimethylbenzyl, naftylmethyl, naftylethyl, naftyleth-1-yl of naftyl-1-methyleth-1-yl, in het bijzonder benzyl. Gesubstitueerd C_7 - C_{24} arylalkyl is een tot vier keer, b.v. een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer, aan de arylring gesubstitueerd.

C_8 - C_{24} arylcycloalkyl is b.v. C_9 - C_{16} arylcycloalkyl, C_9 - C_{13} arylcycloalkyl en is cycloalkyl dat is geanelleerd met een of meer arylringen. Voorbeelden zijn



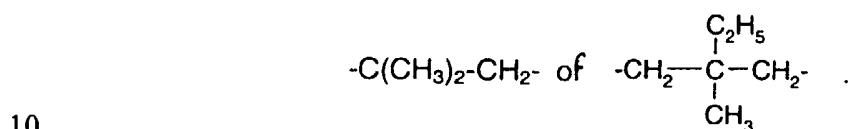
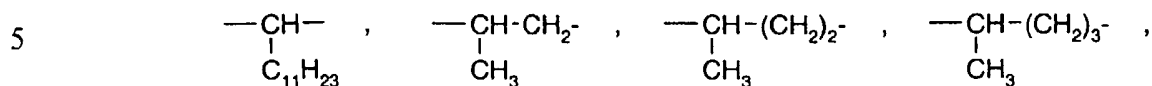
enz.

C_1 - C_{12} alkylthio staat voor lineaire of vertakte resten en is bijvoorbeeld C_1 - C_8 alkylthio, C_1 - C_6 alkylthio of C_1 - C_4 alkylthio. Voorbeelden zijn methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio, tert-butylthio, pentylthio, hexylthio, heptylthio, 2,4,4-trimethylpentylthio, 2-ethylhexylthio, octylthio, nonylthio, decylthio of dodecylthio, in het bijzonder methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio, tert-butylthio, bij voorkeur methylthio.

C_1 - C_8 alkylthio is eveneens lineair of vertakt en heeft bijvoorbeeld de hierboven gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

C_1 - C_{24} alkyleen is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_1 - C_{20} alkyleen, C_1 - C_{12} alkyleen, C_1 - C_8 alkyleen, C_2 - C_8 alkyleen, C_1 - C_4 alkyleen, bijvoorbeeld methyleen, ethyleen, propyleen, isopropyleen, n-butyleen, sec-butyleen, isobutyleen, tert-butyleen,

pentyleen, hexyleen, heptyleen, octyleen, nonyleen, decyleen, dodecyleen, tetradecyleen, heptadecyleen, octadecyleen, isosyleen of b.v. C_1 - C_{12} alkyleen, bijvoorbeeld ethyleen, decyleen,



C_2 - C_{18} alkyleen is eveneens lineair of vertakt, b.v. C_2 - C_8 alkyleen of C_2 - C_4 alkyleen en heeft de hierboven gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

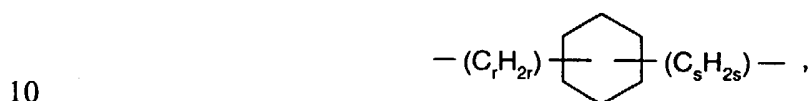
15 Als C_2 - C_{18} alkyleen een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} , dan is deze bijvoorbeeld 1-9 keer, b.v. 1-7 keer of een of twee keer onderbroken door O, S of NR_{14} en doen zich bijvoorbeeld structuureenheden zoals $\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, $\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_z\text{---}$, waarbij $z = 1$ tot 9, $\text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_7\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---O---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---}$, $\text{---CH}_2\text{SCH}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---S---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$,
20 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---S---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---S---(CH}_2\text{)}_3\text{---S---(CH}_2\text{)}_3\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{---(NR}_{14}\text{)---CH}_2\text{---}$ of $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---(NR}_{14}\text{)---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ voor. De alkyleenresten kunnen lineair of vertakt zijn en als de alkyleenresten onderbroken zijn door twee of meer O-, S- of NR_{14} -groepen, dan zijn O, S en NR_{14} niet opeenvolgend, maar worden ze in ieder geval van elkaar gescheiden door ten minste een methyleengroep.

25 C_2 - C_{24} alkenyleen is enkelvoudig of meervoudig onverzadigd en lineair of vertakt en b.v. C_2 - C_{18} alkenyleen of C_2 - C_8 alkenyleen. Voorbeelden zijn ethenyleen, propenyleen, butenyleen, pentenyleen, hexenyleen, octenyleen, b.v. 1-propenyleen, 1-butenyleen, 3-butenyleen, 2-butenyleen, 1,3-pentadienyleen, 5-hexenyleen of 7-octenyleen.

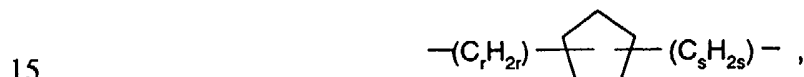
30 C_2 - C_{24} alkenyleen, dat een keer of vaker onderbroken is door O, S of NR_{14} , is enkelvoudig of meervoudig onverzadigd en lineair of vertakt en is bijvoorbeeld 1-9 keer, b.v. 1-7 keer of een of twee keer onderbroken door O, S of NR_{14} , waarbij in het geval van twee of meer O, S of NR_{14} deze in ieder geval van elkaar gescheiden worden

door ten minste een methyleengroep. Hier zijn de betekenissen voor C_2 - C_{24} alkenyleen zoals hierboven gedefinieerd.

C_4 - C_{18} cycloalkyleen is lineair of vertakt en kan ofwel een afzonderlijke ring zijn ofwel overbrugde alkylringen zijn. Het is b.v. C_4 - C_{12} cycloalkyleen of C_4 - C_8 cycloalkyleen, bijvoorbeeld cyclopentyleen, cyclohexyleen, cyclo-octyleen, cyclododecyleen, in het bijzonder cyclopentyleen en cyclohexyleen, bij voorkeur cyclohexyleen. C_4 - C_{18} cycloalkyleen staat echter eveneens voor structuureenheden zoals



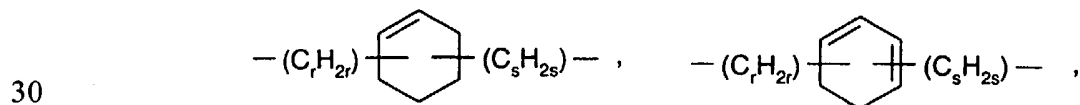
waarbij r en s onafhankelijk van elkaar 0-12 zijn en de som $r + s \leq 12$ is, of



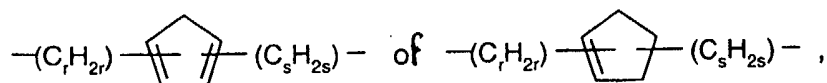
waarbij r en s onafhankelijk van elkaar 0-13 zijn en de som $r+s \leq 13$ is.

C_4 - C_{18} cycloalkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} staat voor cycloalkyleen-eenheden zoals hierboven beschreven, die b.v. 1-9 keer, 1-7 keer of een of twee keer door O, S of NR_{14} in ofwel de ringeenheid ofwel de zijketeneenheid onderbroken kunnen zijn.

C_3 - C_{24} cycloalkenyleen is lineair of vertakt en kan ofwel een enkele ring ofwel overbrugde ringen zijn en is enkelvoudig of meervoudig onverzadigd. Dit is b.v. C_3 - C_{12} cycloalkenyleen of C_3 - C_8 cycloalkenyleen, bijvoorbeeld cyclopentenyleen, cyclohexenyleen, cyclo-octenyleen, cyclododecenyleen, in het bijzonder cyclopentenyleen en cyclohexenyleen, bij voorkeur cyclohexenyleen. C_3 - C_{24} cycloalkenyleen staat echter ook voor structuureenheden zoals



waarbij r en s onafhankelijk van elkaar 0-12 zijn en de som $r + s \leq 12$ is, of



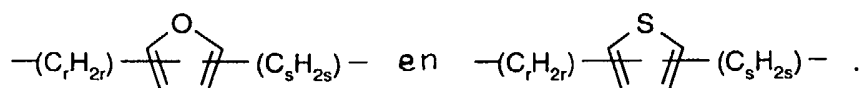
5

waarbij r en s onafhankelijk van elkaar 0-13 zijn en de som $r+s \leq 13$ is.

C_5 - C_{18} cycloalkenyleen heeft de hierboven voor C_3 - C_{24} cycloalkenyleen gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

C_3 - C_{24} cycloalkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} staat voor cycloalkenyleen-eenheden zoals hierboven beschreven, die b.v. 1-9 keer, 1-7 keer of een of twee keer door O, S of NR_{14} onderbroken kunnen zijn in ofwel de ring-eenheid ofwel de zijketen-eenheid. Voorbeelden zijn

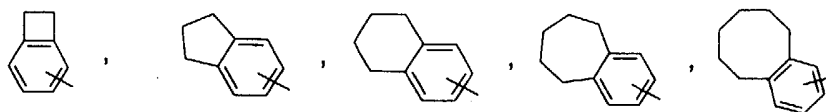
15



Halogeen is fluor, chloor, broom of jood, in het bijzonder fluor, chloor en broom, bij voorkeur chloor. R_1 , R_1' , R_2 , R_2' , R_3 en R_3' als halogeen zijn in het bijzonder chloor.

Als in ieder geval twee van de resten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 of R_5 of in ieder geval twee van de resten R_1' , R_2' , R_3' , R_4' of R_5' C_1 - C_{12} alkyleen vormen, dan komen bijvoorbeeld de volgende structuren

25

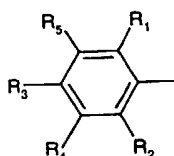


voor.

Als een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is Ar b.v. furyl, thienyl, pyrrolyl, oxinyl, dioxinyl of pyridyl. De heterocyclische resten kunnen enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd zijn, b.v. enkelvoudig of tweevoudig gesubstitueerd zijn, met halogeen, lineair of vertakt C_1 - C_4 alkyl, zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, en/of C_1 - C_4 alkoxy. Voorbeelden daarvan zijn dimethylpyridyl, dimethylpyrrolyl of methylfuryl.

Ar is bijvoorbeeld 2-methylnaft-2-yl, 2-methoxynaft-2-yl, 1,3-dimethylnaft-2-yl, 2,8-dimethylnaft-1-yl, 1,3-dimethoxynaft-2-yl, 1,3-dichloornaft-2-yl, 2,8-dimethoxynaft-1-yl, 2,4,6-trimethylpyrid-3-yl, 2,4-dimethoxyfuran-3-yl of 2,4,5-trimethylthien-3-yl.

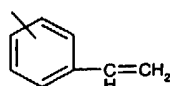
- 5 De voorkeur wordt gegeven aan verbindingen met de formule I waarbij Ar een rest



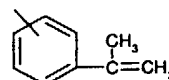
10

is.

"Styryl" en "methylstyryl" zijn



en



15

"-N=C=A" is een groep -NCO of -NCS.

Cycloalkyl dat is gesubstitueerd met -N=C=A en C₁-C₄ alkyl is bijvoorbeeld isoforonisocyanaat.

- 20 In verband met de onderhavige aanvraag betekent de uitdrukking "en/of" dat niet alleen een van de gedefinieerde alternatieven (substituenten), maar eveneens twee of meer verschillend gedefinieerde alternatieven (substituenten) samen, d.w.z. mengsels van verschillende alternatieven (substituenten), aanwezig kunnen zijn. Het is de bedoeling dat de uitdrukking "ten minste" een of meer dan een, b.v. een of twee of drie, bij voorkeur een of twee definieert.

- 25 Van bijzonder belang zijn verbindingen met de formule I, waarbij R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, Cl of CF₃, in het bijzonder methyl of methoxy, zijn.

R₁ en R₂ zijn bij voorkeur hetzelfde.

R₁ en R₂ zijn bij voorkeur C₁-C₄ alkyl of C₁-C₄ alkoxy.

- 30 R₃, R₄ en R₅ in de verbindingen met de formule I zijn in het bijzonder onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₄ alkyl, Cl of C₁-C₄ alkoxy, in het bijzonder waterstof, methyl of methoxy. R₃ is bij voorkeur C₁-C₄ alkyl of C₁-C₄ alkoxy, in het bijzonder methyl, methoxy of waterstof en R₄ en R₅ zijn waterstof.

R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ in de verbindingen met de formule I zijn in het bijzonder onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl; OR₁₁, fenyl of halogeen, bij voorkeur C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, fenyl of halogeen. R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ in de verbindingen met de formule I zijn bij voorkeur waterstof, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, in het bijzonder waterstof.

R₁₁ in de verbindingen met de formule I is bijvoorbeeld waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl, benzyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S, bij voorkeur C₁-C₄ alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl of benzyl.

Verbindingen waarbij R₁₂ en R₁₃ b.v. waterstof, C₁-C₄ alkyl, fenyl of benzyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH zijn; of R₁₂ en R₁₃ samen piperidino, morfolino of piperazino zijn, zijn eveneens van belang. R₁₂ en R₁₃ zijn bij voorkeur C₁-C₄ alkyl, of R₁₂ en R₁₃ zijn samen morfolino.

R₁₄ in de verbindingen met de formule I is in het bijzonder waterstof, fenyl, C₁-C₄ alkyl of C₂-C₄ dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, bij voorkeur waterstof en C₁-C₄ alkyl.

M in de verbindingen met de formule I is bij voorkeur waterstof of Li, in het bijzonder Li.

Van bijzonder belang zijn verbindingen met de formule I waarbij R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn; R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn; R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁, fenyl of halogeen zijn; R₁₁ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl of benzyl is; R₁₄ waterstof of C₁-C₁₂ alkyl is; en M waterstof of Li is.

Voorbeelden van verbindingen met de formule I zijn:
lithium-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,6-trimethylbenzoylfenyl-

- fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine; lithium-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine; lithium-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine;
- 5 lithium-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine; lithium-
- 10 2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine; lithium-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylthioben-
- 15 zoylfenylfosfine; lithium-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-trimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
- 20 methylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-fenylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-bu-
- 25 toxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine;
- 30 lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-fenylloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfos-

fine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dimethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-di-propoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dibutoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dipentoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dihexoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diisobutoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diamyloxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diisopentoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dibenzoyloxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-difenoxyphe-
 10 nylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-diethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tributoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tripentoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-trihexoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxy-
 20 phenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triamyloxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triisopentoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-tribenzoyloxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-trifenoxyphe-
 25 nylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-propoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-me-
 30 thyl-4-pentoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-hexoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-

(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-fenylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-pentoxifenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dibutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dipentoxifenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-diisopentoxifenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-

benzoyl-2,4-dibenzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-difenoxyphenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-
 dimethylbenzoyl-2,4-diethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-
 trimethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-triethoxyphenylfosfine; li-
 5 thium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-
 2,4,6-tributoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tripentoxyphe-
 nylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trihexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylben-
 zoyl-2,4,6-triisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxy-
 phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-
 10 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylben-
 zoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tri-
 amyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-triisopentoxyphe-
 nylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylben-
 zoyl-2,4,6-trifenoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxy-
 15 phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-
 2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-
 methyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-propoxyphenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-di-
 methylbenzoyl-2-methyl-4-pentoxyphe-
 20 nylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyphenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-
 dimethylbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-
 methyl-4-(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-(1-
 methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-amyloxyphenyl-
 25 fosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyphe-
 nylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-
 methyl-4-fenoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-methoxy-
 ethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyphenylfos-
 fine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-methylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxyben-
 30 zoyl-2-methylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dimethylphenylfosfine;
 lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxyben-
 zoyl-2,5-dimethylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethylphenylfos-
 fine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylphenylfosfine; lithium-2,6-

- dimethoxybenzoyl-2,5-diisopropylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-phenylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-phenylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-propoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-pentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-hexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-isopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-isobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-amyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-isopentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-benzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-fenoxypfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-methoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-4-ethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dipropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dibutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dipentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dihexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diamyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diisopentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dibenzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-difenoxypfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-diethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tripentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trihexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; li-

- thium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trifenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trimethylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-fenylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine;

- fluormethyl)benzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-fenoxifenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dibutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dipentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dibenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-difenoxifenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trimethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tripentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trihexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tribenzyloxy-

fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trifenoxyfenylfosfine;
 lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-
 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluor-
 5 methyl)benzoyl-2-methyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)ben-
 zoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-
 methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-
 pentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-hexoxy-
 fenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-isopropoxyfenylfos-
 10 fine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-
 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluor-
 15 methyl)benzoyl-2-methyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)ben-
 zoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-me-
 thyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-me-
 thoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methyl-4-ethoxy-
 ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,6-
 20 dichloorbenzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dimethylfenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloor-
 benzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trimethylfenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine; lithium-2,6-
 dichloorbenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-fenyl-
 25 fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2,6-dichloor-
 benzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-ethoxyfenylfosfine;
 lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-
 butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-
 dichloorbenzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-isopropoxy-
 30 fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-
 dichloorbenzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-(2-ethyl-
 hexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine;
 lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-

isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dibutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dipentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dibenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-difenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trimethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tripentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trihexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trifenoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxy-

fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-fenoxifyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dichloorbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-trimethylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-fenylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-pentoxifyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-hexoxifyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-isopentoxifyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-fenoxifyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dibutoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dipentoxifyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine;

diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenyl-
fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-
2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-
tetramethylbenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-
5 2,4-diisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dibenzoyloxy-
fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-difenoxymethoxyfenylfosfine; lithium-
2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetra-
methylbenzoyl-2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-
2,4,6-trimethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-triethoxyfenyl-
10 fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-
2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethyl-
benzoyl-2,4,6-tripentoxymethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tri-
hexoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyfenyl-
fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyfenylfosfine; lithium-
15 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetra-
methylbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethyl-
benzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-
2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-triisopentoxy-
fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tribenzoyloxyfenylfosfine;
20 lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-trifenoxymethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetra-
methylbenzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethyl-
benzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-me-
thyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxy-
fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; li-
25 thium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-te-
tramethylbenzoyl-2-methyl-4-pentoxymethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-
2-methyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-iso-
propoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyfenyl-
fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; li-
30 thium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-
2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,3,4,6-
tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-amylmethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylben-
zoyl-2-methyl-4-isopentoxymethoxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-

4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-fenoxyfenyl-
 fosfine; lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine;
 lithium-2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-
 2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-
 5 methylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; li-
 thium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxy-
 benzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethyl-
 fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylfenylfosfine;
 lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 10 methoxybenzoyl-4-fenylfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-fenylfenylfos-
 fine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 methoxybenzoyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-propoxy-
 fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 methoxybenzoyl-4-pentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-hexoxy-
 15 fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-
 trimethoxybenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-tert-
 butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine;
 lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 methoxybenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-isopent-
 20 oxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-
 2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-
 methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfos-
 fine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 methoxybenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-di-
 25 propoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dibutoxyfenylfosfine; li-
 thium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dipentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxy-
 benzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-diisopropoxy-
 fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyfenylfosfine; lithium-
 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxyben-
 30 zoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-di(1-me-
 thylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine;
 lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-diisopentoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-tri-
 methoxybenzoyl-2,4-dibenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-

difenoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tripentoxifenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trihexoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopentoxifenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trifenoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-pentoxifenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-isopentoxifenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-fenoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-methylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,5-dimethylfenylfosfine; lithium-2,6-

- dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trimethylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,5-diisopropylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-phenylphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-phenylphenylfosfine; lithium-2,6-
- 5 dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-propoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-pentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-hexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-
- 10 isopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-isobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-amyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-isopent-
- 15 oxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-benzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-fenoxypheylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-methoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-4-ethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dimethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diethoxy-
- 20 phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dipropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dibutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dipentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dihexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diisobutoxy-
- 25 phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diamyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diisopentoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-
- 30 2,4-dibenzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-difenoxypheylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trimethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-di-

- methyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tributoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tripentoxyphe-
 5 nylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trihexoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-
 10 2,4,6-triamyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triisopentoxyphe-
 nylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tribenzyl-
 oxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trifenoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-
 15 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-propoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-pentoxyphe-
 20 nylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-isopropoxy-
 phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyphenyl-
 fosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)phenylfosfine;
 25 lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-amyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyphe-
 nylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-fenoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-
 30 4-methylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,5-

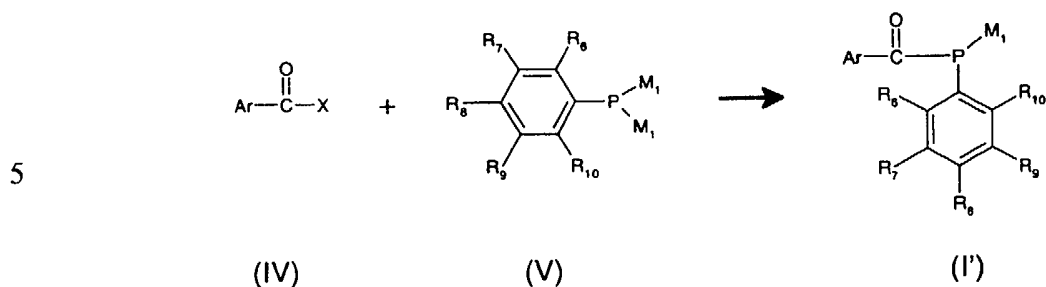
- dimethylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trimethylfenylfosfine;
 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-chloor-6-methylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-
 methylbenzoyl-2,5-diisopropylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-
 fenylfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-fenylfenylfosfine; lithium-2-
 5 chloor-6-methylbenzoyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-
 ethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-
 2-chloor-6-methylbenzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-
 pentoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-
 2-chloor-6-methylbenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methyl-
 10 benzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-tert-butoxy-
 fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine;
 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-
 6-methylbenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-iso-
 pentoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine;
 15 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-fenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methyl-
 benzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-4-ethoxy-
 ethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine;
 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-
 methylbenzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-
 20 dibutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dipentoxifenylfosfine;
 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-
 methylbenzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-
 diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenyl-
 fosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-
 25 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-
 methylbenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-di-
 isopentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dibenzyloxyfenyl-
 fosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-difenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-
 6-methylbenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-
 30 2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-
 trimethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triethoxyfenylfosfine;
 lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-
 methylbenzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-

- tripentoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trihexoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triamyloxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triisopentoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trifenoxypentylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-chloor-6-methyl-ethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-propoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-butoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-pentoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-hexoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)phenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)phenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-amyloxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-isopentoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-fenoxypentylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-methylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,5-dimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trimethylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-chloor-6-methylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,5-diisopropylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-phenylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-phenylphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-methoxyphenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-ethoxyphenylfos-

- fine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-pentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-hexoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-isopentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-fenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dimethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dipropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-di-
 15 butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dipentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dihexoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diisopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-di-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-di(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-di(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diamyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diisopentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dibenzyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-difenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dimethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-diethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tripentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trihexoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-

- methoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triisopentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trifenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-chloor-6-methylethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-propoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-pentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-hexoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-isopropoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-isobutoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-tert-butoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-(2-ethylhexoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-(1-methylpropoxy)fenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-amyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-isopentoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-benzyloxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-fenoxifenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-methoxyethoxyfenylfosfine; lithium-2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methyl-4-ethoxyethoxyfenylfosfine; lithium-1,3-dimethylnaftylofenylfosfine; lithium-2,8-dimethylnaftylofenylfosfine; lithium-1,3-dimethoxynaftylofenylfosfine; lithium-1,3-dichloornaftylofenylfosfine; lithium-2,8-dimethoxynaftylofenylfosfine; lithium-2,4,6-trimethylpyridoylefenylfosfine; lithium-2,4-dimethoxyfuranoylfenylfosfine; lithium-1,3-dimethylnaftylofenylfosfine; lithium-2,4,5-trimethylthienoylfenylfosfine.

De verbindingen met de formule I worden bijvoorbeeld selectief verkregen door reactie van acylhalogeniden (IV) met digemetaleerde arylfosfinen (V):



- 10 Ar, R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ hebben de hierboven beschreven betekenissen. X is Cl of Br en M₁ is Na, Li of K.

De uitgangsmaterialen laat men met voordeel reageren in een molverhouding van 1:1. Een kleine overmaat van een van de componenten, b.v. tot 20%, is echter niet kritiek. In dit geval wordt het gewenste product ook gevormd, hoewel het gehalte van ongewenst bijproduct kan worden beïnvloed.

De reactie wordt met voordeel uitgevoerd in een oplosmiddel. In het bijzonder is het mogelijk ethers die vloeibaar zijn bij atmosferische druk en kamertemperatuur als oplosmiddelen te gebruiken. Voorbeelden zijn dimethylether, diethylether, methylpropylether, 1,2-dimethoxyethaan, bis(2-methoxyethyl)ether, dioxaan of tetrahydrofuran.

- 20 Bij voorkeur wordt tetrahydrofuran gebruikt.

De reactietemperaturen bedragen met voordeel -60°C tot +120°C, b.v. -40°C tot 100°C, bijvoorbeeld -20°C tot +80°C.

Het valt aan te bevelen het reactiemengsel te roeren.

Het is voordelig eerst de verbinding met de formule V toe te voeren en de verbinding

- 25 met de formule IV bij de hierboven weergegeven temperaturen toe te voegen.

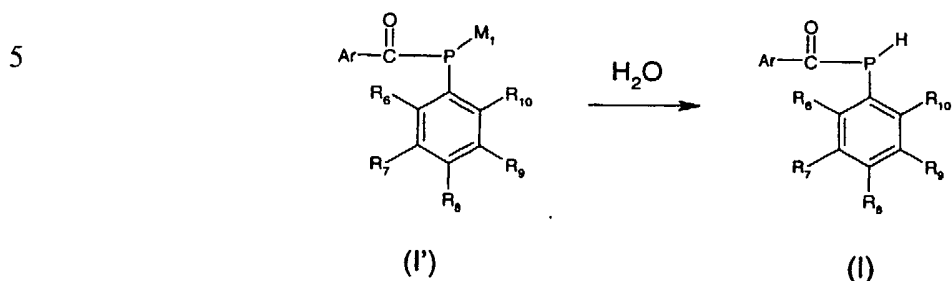
Hier kan de verbinding met de formule IV zonder verdunningsmiddel of anders verdund met het reactie-oplosmiddel worden toegevoegd.

Desgewenst kan het verloop van de reactie worden gevolgd door toepassing van werkwijzen die gebruikelijk zijn in de stand der techniek, zoals bijvoorbeeld NMR, bijvoorbeeld ³¹P-NMR, chromatografie (dunne-laag, HPLC, GC) enz.

- 30

Bij de hierboven beschreven reacties is het essentieel dat men werkt onder een atmosfeer van inert gas, b.v. met een beschermend gas zoals argon of stikstof, teneinde zuurstof uit de atmosfeer uit te sluiten.

Teneinde verbindingen met de formule I waarbij M waterstof is te bereiden wordt de hierboven weergegeven reactie gevolgd door een hydrolysestap:



10

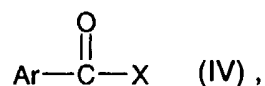
De procedure voor dergelijke hydrolysereacties is bekend bij een deskundige en wordt uitgevoerd onder in het algemeen gebruikelijke omstandigheden. De hydrolyse van gemetaleerde primaire en secundaire fosfinen wordt bijvoorbeeld beschreven in Houben-Weyl, XII/1, bladzijden 56-57.

15 Op overeenkomstige wijze is de bereiding van verbindingen met de formule (I) door reactie tussen een verbinding met de formule (IV) en een alkylfosfine-verbinding bij aanwezigheid van een zuur-bindend middel, zoals bariumcarbonaat, calciumcarbonaat of kaliumcarbonaat, zoals bijvoorbeeld is beschreven in Houben-Weyl, XII/1, bladzijden 73-74 of in K. Issleib en R. Kümmel, Z. Naturf. B (1967), 22, 784, mogelijk.

20 De verbindingen met de formule I volgens de uitvinding worden geïdentificeerd door ^{31}P -NMR-spectroscopie en zijn bij kamertemperatuur onder inert gas in de oplossing gedurende een aantal weken stabiel.

De uitvinding verschaft tevens een werkwijze voor de selectieve bereiding van verbindingen met de formule I door

25 (1) reactie van een acylhalogenide met de formule IV

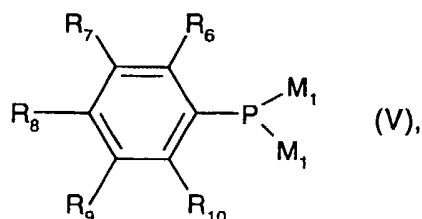


30 waarbij

Ar is zoals gedefinieerd in conclusie 1 en

X Cl of Br is;

met een gedimetaleerd arylfosfine met de formule V



5

waarbij

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1; en

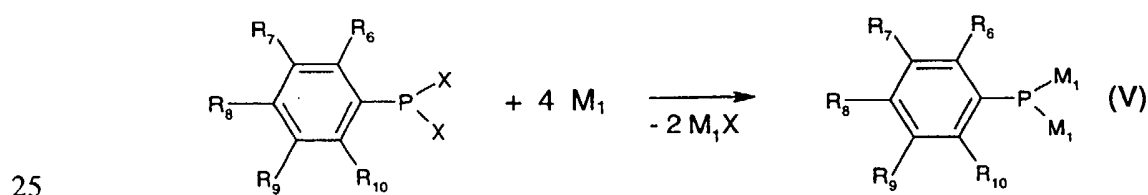
10 M_1 Na, Li of K is;

in een molverhouding van 1:1; en

(2) indien van toepassing, vervolgens hydrolyse als verbindingen met de formule I waarbij M waterstof is verkregen dienen te worden.

De acylhalogeniden (IV) die worden gebruikt als uitgangsmaterialen zijn bekende
 15 stoffen, waarvan enkele in de handel verkrijgbaar zijn, of kunnen analoog aan bekende verbindingen worden bereid.

De bereiding van de gemetaleerd aryfosfinen (V) kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd door het laten reageren van geschikte fosforhalogeniden (waarvan de bereiding bekend is en bijvoorbeeld wordt beschreven door W. Davies in J. Chem. Soc. (1935), 462 en J.
 20 Chem. Soc. (1944), 276) met het desbetreffende alkalimetaal:



25

R_6 - R_{10} hebben de hierboven gegeven betekenissen.

Lithium, natrium of kalium zijn geschikt als metaal (M_1). De toepassing van mengsels van deze metalen is ook mogelijk. Met voordeel worden 4 tot 8 molequivalenten van
 30 het alkalimetaal toegepast. De reactie wordt met voordeel uitgevoerd in een oplosmiddel. In het bijzonder is het mogelijk ethers die vloeibaar zijn bij atmosferische druk en kamertemperatuur als oplosmiddelen te gebruiken. Voorbeelden zijn dimethylether, diethylether, methylpropylether, 1,2-dimethoxyethaan, bis(2-methoxyethyl)ether, di-

oxaan of tetrahydrofuran. Bij voorkeur wordt tetrahydrofuran gebruikt. De reactietemperaturen bedragen met voordeel -60°C tot $+120^{\circ}\text{C}$. De reactie wordt, indien geschikt, uitgevoerd onder toevoeging van een katalysator. Geschikte katalysatoren zijn aromatische koolwaterstoffen met en zonder heteroatomen, bijvoorbeeld naftaleen, antraceen, fenantreen, bifenyl, terfenyl, quaterfenyl, trifenyleen, trans-1,2-difenyletheen, pyreen, peryleen, acenaftaleen, decacycleen, chinoline, N-ethylcarbazool, dibenzothiofeen of dibenzofuran.

Voor de bereiding van de verbindingen met de formule I volgens de uitvinding bij de werkwijze volgens de uitvinding kunnen de aldus verkregen verbindingen met de formules (V) verder zonder isolatie worden gebruikt.

Een andere mogelijke werkwijze voor de bereiding van gemetaleerde arylfosfinen is bijvoorbeeld de reactie van geschikte arylfosfinen met het overeenkomstige alkali-metaalhydride of een alkyllithiumverbinding onder uitsluiting van lucht in een inert oplosmiddel bij temperaturen van b.v. -80°C tot $+120^{\circ}\text{C}$. Met voordeel worden 2 tot 4 molequivalenten van de alkalimetaalhydriden of alkyllithiumverbinding toegepast. Geschikte oplosmiddelen zijn b.v. ethers, zoals hierboven beschreven, of inerte oplosmiddelen, zoals alkanen, cycloalkanen, of aromatische oplosmiddelen zoals toluen, xyleen, mesityleen.

Geschikte arylfosfinen kunnen worden bereid door reductie van de overeenkomstige aryldichloorfosfinen $[\text{Ar-P-Cl}_2]$, arylfosfonzuuresters $[\text{Ar-P-O(OR')}_2]$ en arylfosfonesters $[\text{Ar-P(OR')}_2]$ onder toepassing van LiAlH_4 ; SiHCl_3 ; Ph_2SiH_2 (Ph = fenyl); a) LiH , b) H_2O ; a) $\text{Li/tetrahydrofuran}$, b) H_2O of a) Na/toluene , b) H_2O . Deze werkwijzen worden bijvoorbeeld beschreven in US 6020528 (kolom 5-6). Hydrogeneringen onder toepassing van LiAlH_4 worden bijvoorbeeld gegeven in Helv. Chim. Acta 1966, nr. 96, 842.

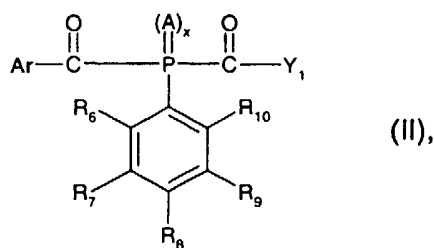
De verbindingen met de formule I zijn in het bijzonder geschikt voor de bereiding van asymmetrische mono- en bisacylfosfinen, mono- en bisacylfosfine-oxiden en mono- en bisacylfosfinesulfiden. "Asymmetrisch" betekent in dit verband dat in de bisacylfosfinen, bisacylfosfine-oxiden en bisacylfosfinesulfiden twee verschillende acylgroepen aanwezig zijn en in de monoacylfosfinen, monoacylfosfine-oxiden en monoacylfosfinesulfiden, naast de acylgroep, twee verschillende resten aan het fosforatoom zijn gebonden.

Dergelijke "asymmetrische" mono- en bisacylfosfinen, mono- en bisacylfosfine-oxiden en mono- en bisacylfosfinesulfiden zijn, met enkele uitzonderingen, nieuw.

Dienovereenkomstig verschaft de uitvinding tevens verbindingen met de formule

II

5



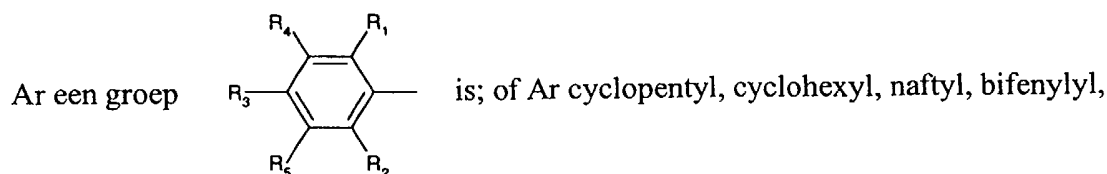
10

waarbij

A O of S is;

x 0 of 1 is;

15



20 antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn;

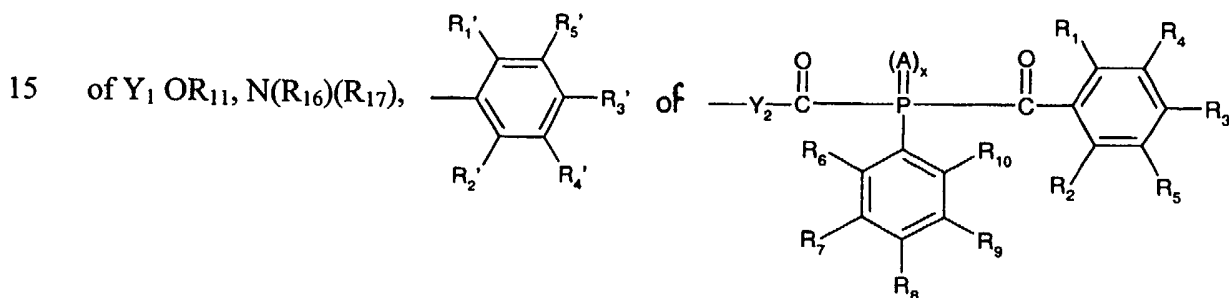
25 R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn; of in ieder geval twee van de resten R₁, R₂, R₃, R₄ en/of R₅ samen C₁-C₂₀ alkyleen vormen, dat onderbroken kan zijn door O, S of NR₁₄;

R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat gesubsti-

30 tueerd kan zijn met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁, fenyl of halogeen zijn;

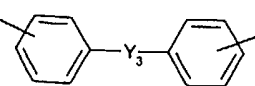
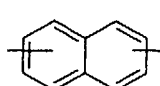
R_{11} waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;

- Y₁ C_1 - C_{18} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer fenyl; C_1 - C_{18} halogeenalkyl; C_2 - C_{18} alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat gesubstitueerd kan zijn met OH en/of SH; ongesubstitueerd C_3 - C_{18} cycloalkyl of C_3 - C_{18} cycloalkyl dat gesubstitueerd is met C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen; C_2 - C_{18} alkenyl; naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of n bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_4 alkyl en/of C_1 - C_4 alkoxy;



20 is;

- Y₂ een directe binding, C_1 - C_{18} alkyleen, dat eventueel is gesubstitueerd met fenyl; ongesubstitueerd C_4 - C_{18} cycloalkyleen of C_4 - C_{18} cycloalkyleen dat is gesubstitueerd met C_1 - C_{12} alkyl, OR_{11} , halogeen en/of fenyl; ongesubstitueerd C_5 - C_{18} cycloalkenyleen of C_5 - C_{18} cycloalkenyleen dat gesubstitueerd is met C_1 - C_{12} alkyl, OR_{11} , halogeen en/of fenyl; ongesubstitueerd fenyleen of fenyleen dat een tot vier keer is gesubstitueerd met C_1 - C_{12} alkyl, OR_{11} , halogeen, $-(CO)OR_{14}$, $-(CO)N(R_{12})(R_{13})$ en/of fenyl is;

of Y₂ een rest  of  is, waarbij deze resten onge-

30

substitueerd zijn of een tot vier keer aan een of beide aromatische ringen gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl, OR_{11} , halogeen en/of fenyl;

Y₃ O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) of een directe binding is;

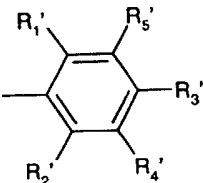
R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat onge-substitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, zijn; of R_{12} en R_{13} samen C_3 - C_5 alkyleen zijn dat onderbroken kan zijn door O, S of NR_{14} ;

- 5 R_{14} waterstof, fenyl, C_1 - C_{12} alkyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat gesubstitueerd kan zijn met OH en/of SH, is;

R_1' en R_2' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 hebben; en

R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 hebben; met dien verstande, dat

10

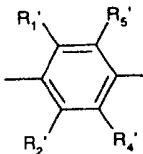
als Y_1 een rest  , naftyl, bifenylyl, antarcyl of een O, S of N be-

- 15 vattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, deze niet hetzelfde is als de andere benzoylgroep aan het fosforatoom.

In de verbindingen met de formule II zijn de voorkeursbetekenissen van de resten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} hetzelfde als die welke hierboven zijn gegeven voor de verbindingen met de formule I. De voorkeursbetekenissen van R_1' , R_2' , R_3' , R_4' en R_5' komen eveneens overeen met die welke zijn gegeven voor de resten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} .

20 In de verbindingen met de formule II is x bij voorkeur 1. In het bijzonder is A zuurstof.

Van bijzonder belang zijn verbindingen met de formule II, waarbij Y_1 C_1 - C_{12} alkyl, in het bijzonder vertakt C_1 - C_{12} alkyl; ongesubstitueerd C_3 - C_{18} cycloalkyl of C_3 - C_{18} cyclo-

alkyl dat is gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen; of  is.

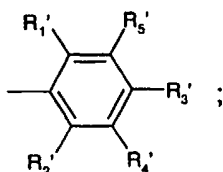
30

Y_1 als C_1 - C_{12} alkyl is bij voorkeur vertakt op de α -plaats ten opzichte van de binding aan de CO-groep. Het koolstofatoom op de α -plaats ten opzichte van de CO-groep is bij voorkeur een tertiair koolstofatoom.

De voorkeursbetekenissen voor R_1' , R_2' , R_3' , R_4' en R_5' zijn hetzelfde als de voorkeursbetekenissen van R_1 , R_2 , R_3 , R_4 en R_5 die hierboven voor de formule I zijn gegeven.

Ook van belang zijn verbindingen met de formule II, waarbij R_1 , R_2 en R_3 C_1 - C_4 alkyl, in het bijzonder methyl, zijn; R_1' en R_2' C_1 - C_4 alkoxy, in het bijzonder methoxy, of chloor zijn; en R_4 , R_5 , R_3' , R_4' en R_5' waterstof zijn.

In voorkeursverbindingen met de formule II
 is A zuurstof en is x 1;
 zijn R_1 en R_2 C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, Cl of CF_3 ;
 is R_3 waterstof, C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkoxy;
 zijn R_4 en R_5 waterstof;
 zijn R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{12} alkyl; OR_{11} , fenyl of halogeen;
 is R_{11} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl of benzyl;
 is Y_1 C_1 - C_{12} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer fenyl; of
 is Y_1



zijn R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH; of zijn R_{12} en R_{13} samen piperidino, morfolino of piperazino;
 is R_{14} waterstof of C_1 - C_{12} alkyl;
 hebben R_1' en R_2' dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 ; en
 hebben R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 .

Voorbeelden van voorkeursverbindingen met de formule II zijn
 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-tri-

- methylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,6-

- trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-difenoxyethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4-dimethoxyben-

- zoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-

- dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-

- benzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethyl-

- benzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxy-

- benzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trichloor-

- benzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-difenoxymethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,6-

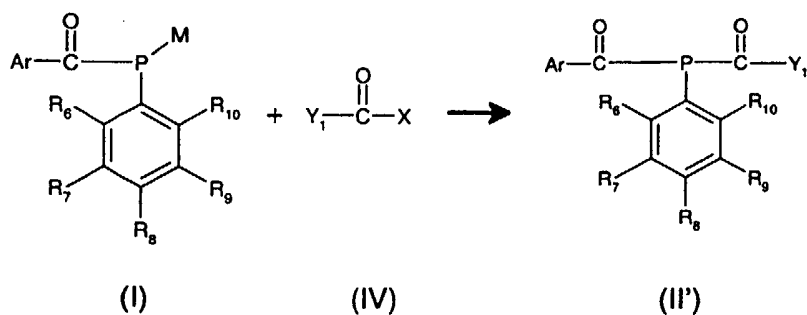
- trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2-methoxy-6-chloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-diethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,5,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-difenoxyethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,6-trimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-fenyl-6-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4-dimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-diethoxybenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-4-methylbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3-chloor-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dimethoxy-3,5-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,6-trimethoxy-5-broombenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,4,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,6-trichloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,5,6-tetrachloorbenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachloor-

benzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-dichloor-3-methylbenzoyl-
 fenylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-chloor-6-methylbenzoylfenylfosfine-
 oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2-methoxy-3,6-dichloorbenzoylfenylfosfine-oxide;
 2-chloor-6-methoxybenzoyl-2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylfosfine-oxide; 2-
 5 chloor-6-methoxybenzoyl-2-chloor-6-methylthiobenzoylfenylfosfine-oxide; 2-chloor-
 6-methoxybenzoyl-2,6-dibroombenzoylfenylfosfine-oxide.

De verbindingen met de formule II waarbij $x=0$ (formule II') worden verkregen
 door reactie van een arylacylfosfine met de formule I met een zuurhalogenide met de
 formule (IV):

10

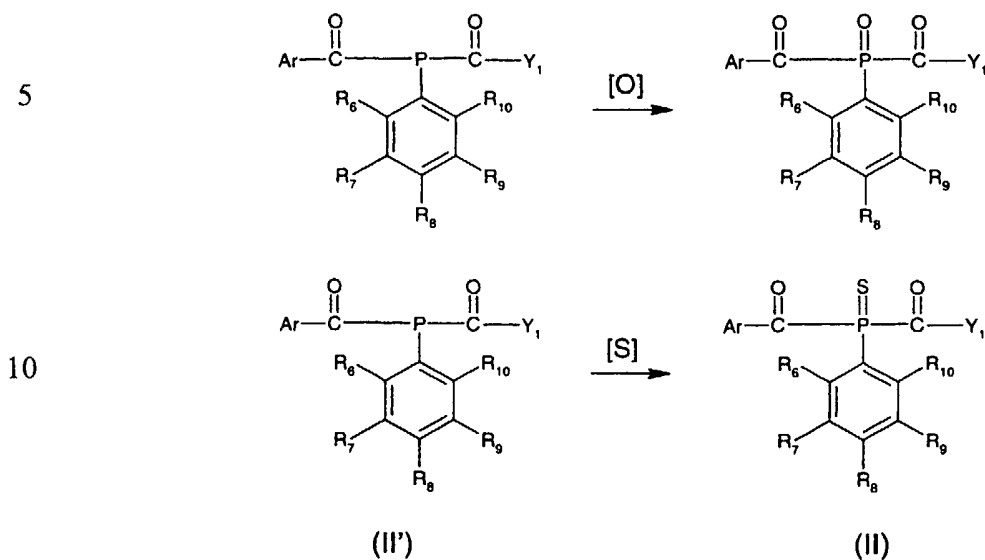
15



De betekenissen van de resten Ar, R_6 - R_{10} , M, X, A, x en Y_1 zijn zoals hierboven be-
 20 schreven.

De uitgangsmaterialen laat men met voorkeur reageren in een molverhouding van 1:1.
 Een kleine overmaat van een van de componenten, b.v. tot 20%, is echter niet kritiek.
 Het gewenste product wordt in dit geval ook gevormd, hoewel het gehalte van het on-
 gewenste bijproduct kan worden beïnvloed. De reactie-omstandigheden voor deze re-
 25 actie komen overeen met die welke hierboven zijn gegeven in verband met de bereiding
 van de verbindingen met de formule I.

Verbindingen met de formule II waarbij $x = 1$ en A zuurstof is worden bereid
 door oxidatie van de verbindingen met de formule (II') en verbindingen met de formule
 II waarbij A zwavel is worden bereid door zwaveling van de verbindingen met de for-
 30 mule II':



Vóór de oxidatie of zwaveling kan het fosfine II' worden geïsoleerd volgens gebruikelijke scheidingswerkwijzen die bekend zijn bij de deskundige, hoewel de reactie ook onmiddellijk na de voorgaande reactiestap zonder isolatie van het fosfine kan worden uitgevoerd.

Tijdens de bereiding van het oxide wordt de oxidatie van het fosfine uitgevoerd onder toepassing van oxidatiemiddelen die gebruikelijk zijn in de stand der techniek. Geschikte oxidatiemiddelen zijn in hoofdzaak waterstofperoxide en organische peroxyverbindingen, zoals bijvoorbeeld perazijnzuur of tert-butylwaterstofperoxide, lucht of zuivere zuurstof.

De oxidatie wordt met voordeel uitgevoerd in oplossing. Geschikte oplosmiddelen zijn aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld benzeen, toluen, m-xyleen, p-xyleen, ethylbenzeen of mesityleen, of alifatische koolwaterstoffen, b.v. alkanen en mengsels van alkanen, zoals petroleumether, hexaan of cyclohexaan. Andere geschikte voorbeelden zijn dimethylether, diethylether, methylpropylether, 1,2-dimethoxyethaan, bis(2-methoxyethyl)ether, dioxaan of tetrahydrofuran. Bij voorkeur wordt toluen toegepast.

De reactietemperatuur tijdens de oxidatie wordt met voordeel tussen 0° en 120°C, bij voorkeur tussen 20° en 80°C gehouden.

De reactieproducten met de formule (II) kunnen worden geïsoleerd en gezuiverd volgens gebruikelijke verwerkingsmaatregelen die bekend zijn bij de deskundige.

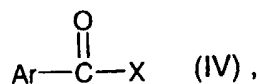
- 5 De bereiding van het respectievelijke sulfide wordt uitgevoerd door reactie met zwavel. De bisacylfosfinen (II') laat men hierbij reageren met een equimolaire tot 2-voudige molaire hoeveelheid elementaire zwavel, b.v. zonder verdunningsmiddel of eventueel in een geschikt organisch oplosmiddel. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn die welke zijn beschreven voor de oxidatiereactie. Het is echter ook mogelijk om bij-
10 voorbeeld alifatische of aromatische ethers, bijvoorbeeld dibutylether, dioxaan, diethyleenglycoldimethylether of -difenylether, bij temperaturen van 20° tot 250°C, bij voorkeur 60° tot 120°C te gebruiken. Het verkregen bisacylfosfinesulfide, of de oplossing daarvan, wordt met voordeel door filtratie van elementaire zwavel die nog steeds aanwezig is bevrijd. Na verwijdering van het oplosmiddel kan het bisacylfosfinesulfide
15 door destillatie, herkristallisatie of chromatografische scheidingswerkwijzen in zuivere vorm worden geïsoleerd.

Het is voordelig alle hierboven beschreven reacties onder uitsluiting van lucht onder een atmosfeer van een inert gas, b.v. onder stikstof- of argongas, uit te voeren. Verder is het roeren van het respectievelijke reactiemengsel met voordeel geschikt.

- 20 De uitvinding verschaft tevens een werkwijze voor de bereiding van de verbindingen met de formule II, uit verbindingen met de formule I als uitgangsmaterialen, door

(1) reactie van een acylhalogenide met de formule IV

25

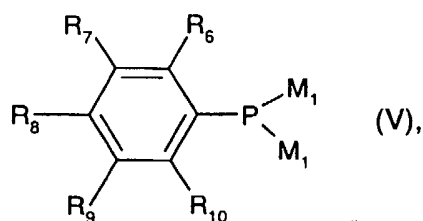


waarbij

Ar is zoals hierboven gedefinieerd en

- 30 X Cl of Br is;

met een gedimetaleerd arylfosfine met de formule V



5

waarbij

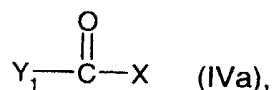
10 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} zijn zoals hierboven gedefinieerd; en

M_1 Na, Li of K is;

in een molverhouding van ongeveer 1:1;

(2) vervolgens reactie van het product met een acylhalogenide met de formule IVa

15



waarbij

Y_1 is zoals hierboven gedefinieerd; en

20 X is zoals hierboven gedefinieerd;

met dien verstande, dat het acylhalogenide met de formule IV niet hetzelfde is als het acylhalogenide met de formule IVa;

in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

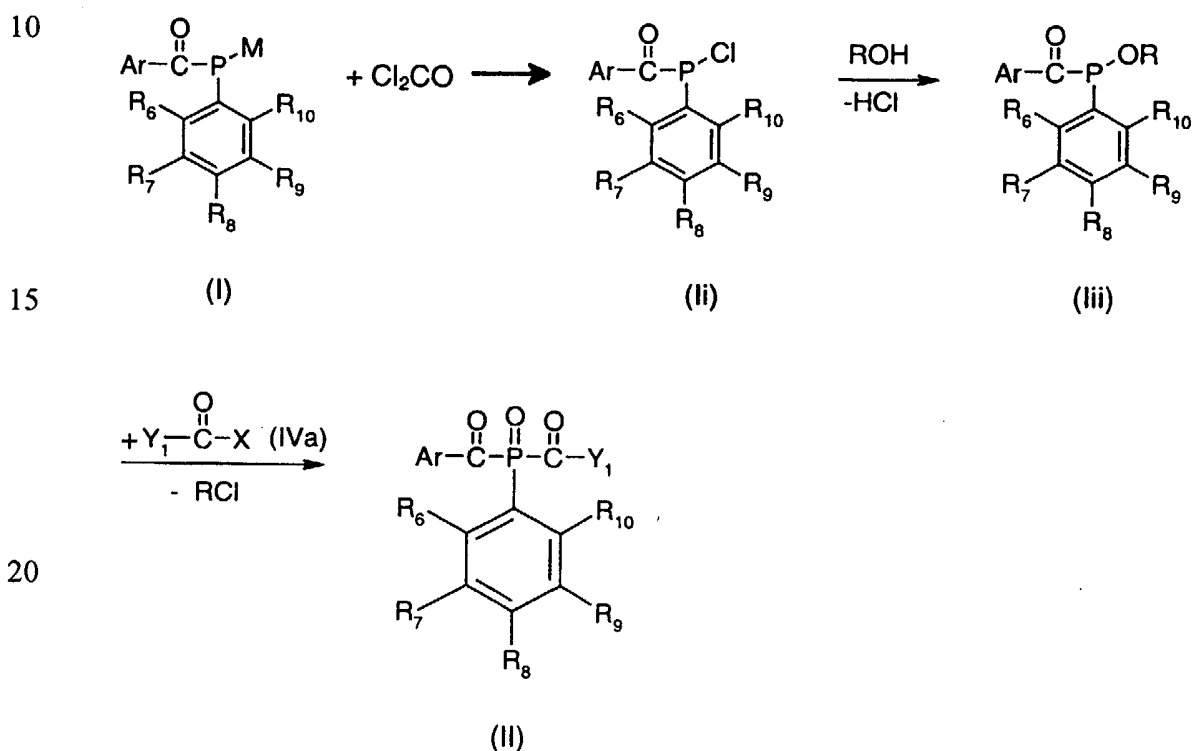
(3) als verbindingen met de formule II waarbij A zuurstof of zwavel is dienen te wor-

25 den verkregen, vervolgens oxidatie of zwaveling van de verkregen fosfine-verbindingen.

Verder kunnen de verbindingen met de formule II ook worden bereid door reactie van de verbinding met de formule I met fosgeen, analoog aan de beschrijving in "W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794" of "GB 904086" of in "Organic

30 Phosphorous Compounds, uitgevers: R.M. Kosolapoff en L. Maier, Wiley-Interscience 1972, deel 1, bladzijde 28" of "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, deel XII/1, bladzijde 201", waarbij het overeenkomstige fosfinechloride (Ii) wordt verkregen. Verbindingen met de formule (Ii) kan men, zoals beschreven in "Organic Phos-

phorous Compounds, uitgevers: R.M. Kosolapoff en L. Maier, Wiley-Interscience 1972, deel 1, bladzijden 268-269", laten reageren met alcoholen, waarbij verbindingen met de formule (Iii) worden verkregen, die men vervolgens direct met een acylhalogenide met de formule IVa laat reageren, analoog aan de beschrijving in US 4324744 (volgens de Michaelis-Arbuzov-reactie), waarbij verbindingen met de formule II worden verkregen. In dit geval is de oxidatiestap overbodig.



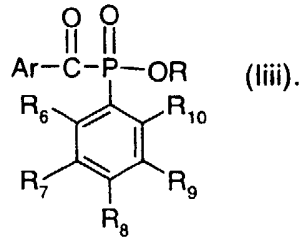
25

Ar en Y₁ zijn zoals gedefinieerd in de conclusies 1 en 2, hoewel Ar en Y₁ niet dezelfde rest zijn; X is Cl of Br; M en R₆ zijn eveneens zoals gedefinieerd in conclusie 1 en R is een alcoholrest, b.v. C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl, bijvoorbeeld cyclopentyl of cyclohexyl, of benzyl.

30

Verbindingen met de formule (Iii) kunnen worden geoxideerd onder toepassing van geschikte oxidatiemiddelen, zoals peroxozuren, waterstofperoxide of waterstofperoxide/ureum, waarbij de overeenkomstige fosfine-esters (Iiii) worden verkregen:

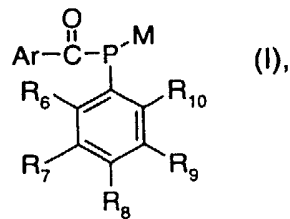
5



10 Deze bereidingswijze is nieuw.

De uitvinding verschaft dus tevens een werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule II waarbij A zuurstof is en x 1 is, door
(1) reactie van de verbindingen met de formule (I),

15



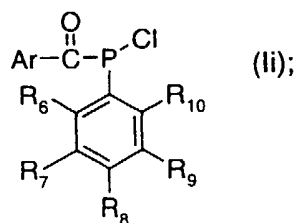
20

waarbij

Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ zijn zoals hierboven gedefinieerd,

met fosgeen, waarbij het overeenkomstige fosfinechloride (Ii) wordt verkregen

25

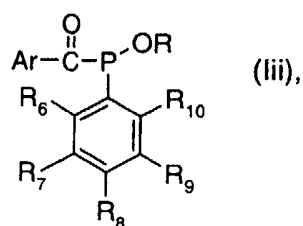


30

(2) vervolgens reactie met een alcohol voor het verkrijgen van de verbinding met de formule (Iii)

1 0 1 7 3 1 0

5

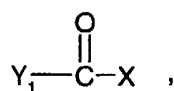


waarbij

- 10 R de rest is van een alcohol, in het bijzonder C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl of benzyl;
en

(3) reactie van de verkregen verbinding met de formule (Iii) met een acylhalogenide

15



waarbij

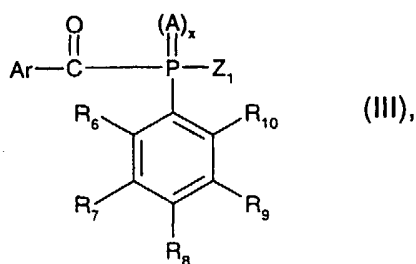
Y₁ is zoals hierboven gedefinieerd, maar niet hetzelfde is als Ar uit de formule (I), en
X Cl of Br is,

- 20 voor het verkrijgen van de verbinding met de formule II.

Zoals reeds is vermeld kunnen enigszins asymmetrische monoacylfosfinen, monoacylfosfine-oxiden of monoacylfosfinesulfiden uit de verbindingen met de formule I worden verkregen.

De uitvinding verschaft dus tevens verbindingen met de formule III

25



30

waarbij

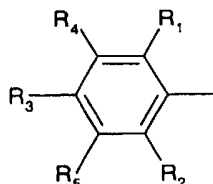
1017310

A O of S is;

x 0 of 1 is;

5

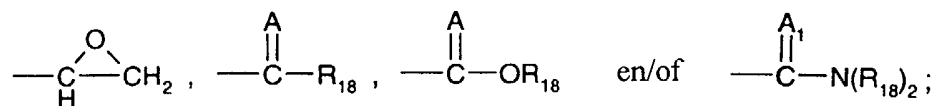
Ar een groep



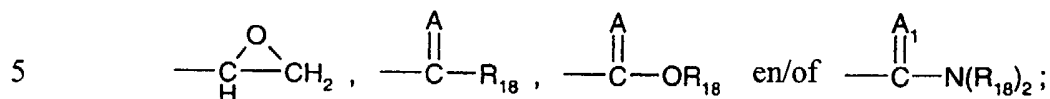
is; of Ar cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl,

- 10 antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;
 R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn;
- 15 R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn of in ieder geval twee van de resten R₁, R₂, R₃, R₄ en/of R₅ samen C₁-C₂₀ alkyleen vormen dat onderbroken kan zijn door O, S of NR₁₄;
 R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁;
- 20 halogeen of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat een keer of vaker is gesubstitueerd met C₁-C₄ alkyl zijn;
 R₁₁ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat
- 25 ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;
 Z₁ C₁-C₂₄ alkyl is dat ongesubstitueerd is of een keer of vaker gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenyl, halogeen, CN, NCO,

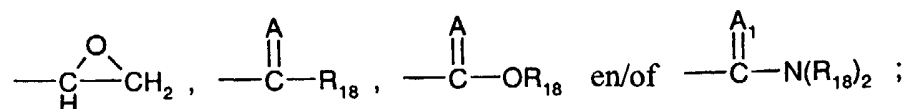
30



of Z_1 C_2 - C_{24} alkyl is dat een keer of vaker onderbroken is door O, S of NR_{14} en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, fenyl, halogeen,

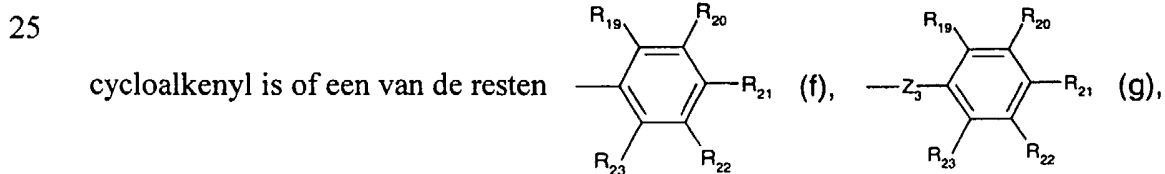


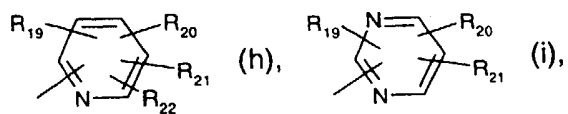
10 of Z_1 C_1 - C_{24} alkoxy, dat een keer of vaker gesubstitueerd is met fenyl, CN, NCO,



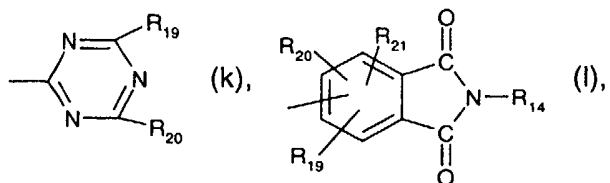
of Z_1 $-\overset{\text{A}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OR}_{11}$, $-\overset{\text{A}_1}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{N}(\text{R}_{16})(\text{R}_{17})$, $-\overset{\text{A}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OR}_{11a}$ of $-\overset{\text{A}_1}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{N}(\text{R}_{18a})(\text{R}_{18b})$ is;

20 of Z_1 ongesubstitueerd C_3 - C_{24} cycloalkyl of C_3 - C_{24} cycloalkyl dat gesubstitueerd is met C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen; ongesubstitueerd C_2 - C_{24} alkenyl of C_2 - C_{24} alkenyl dat is gesubstitueerd met C_6 - C_{12} aryl, CN, $(CO)OR_{15}$ of $(CO)N(\text{R}_{18})_2$ is; of Z_1 C_3 - C_{24}

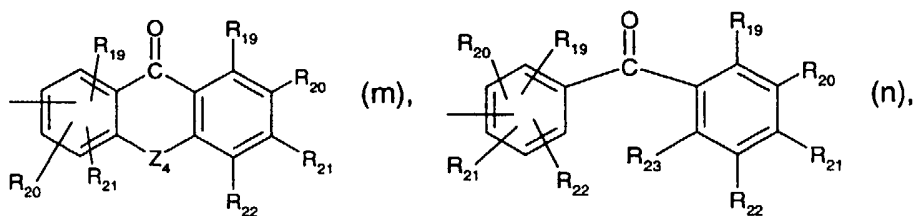




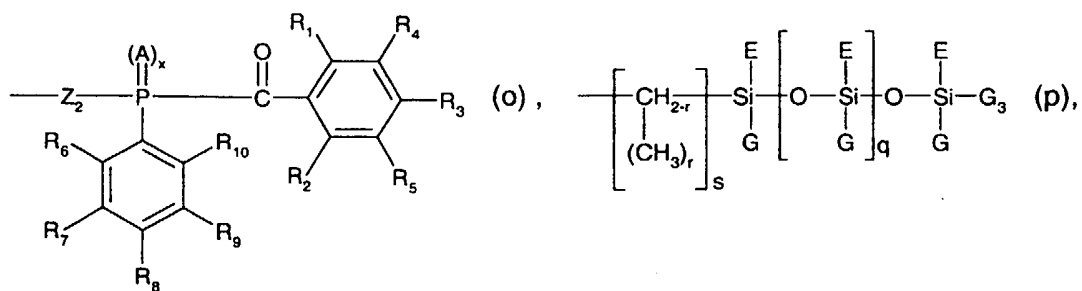
5



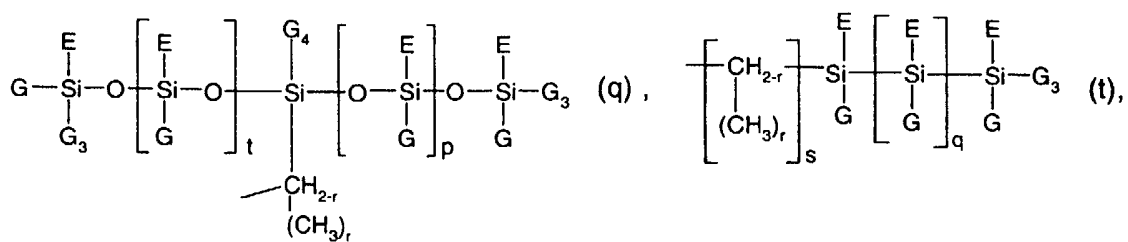
10



15

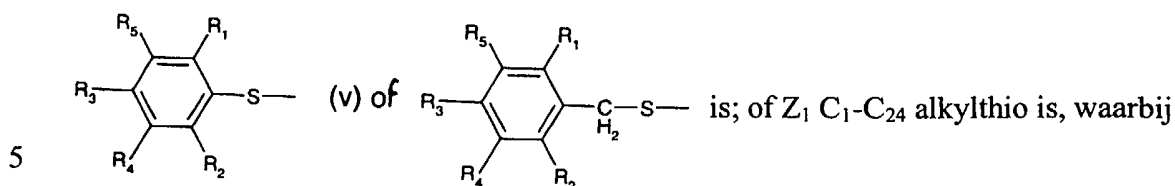


20



25

30



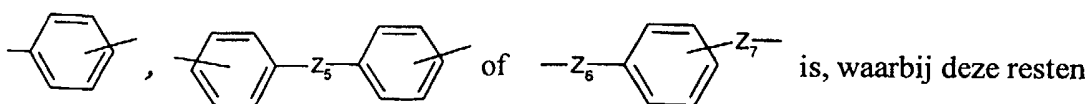
de alkylrest niet onderbroken is of een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O of S, en ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OR_{15} , SR_{15} en/of halogeen;

10 A_1 O, S of NR_{18a} is;

Z_2 C_1 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_2 - C_{24} alkenyleen; C_2 - C_{24} alkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_3 - C_{24} cycloalkyleen; C_3 - C_{24} cycloalkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_3 - C_{24} cycloalkyleen; C_3 - C_{24} cycloalkyleen dat een

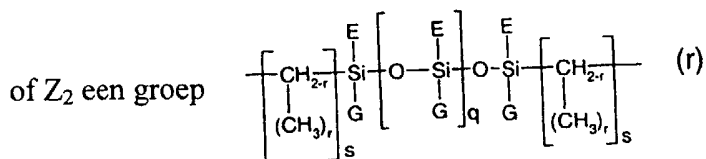
15 keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} is; waarbij de resten C_1 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkenyleen, C_3 - C_{24} cycloalkyleen en C_3 - C_{24} cycloalkyleen ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met OR_{11} , SR_{11} , $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$ en/of halogeen; of Z_2 een van de resten

20

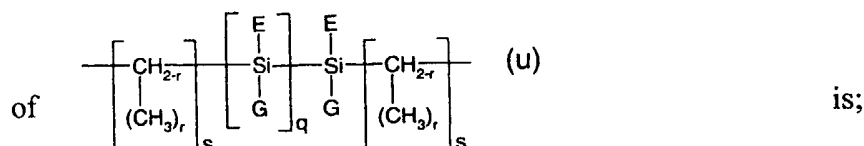


ongesubstitueerd zijn of aan de aromatische ring gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{20} alkyl;

25 C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH; OR_{11} , SR_{11} , $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$, fenyl, halogeen, NO_2 , CN, $(\text{CO})-\text{OR}_{18}$, $(\text{CO})-\text{R}_{18}$, $(\text{CO})-\text{N}(\text{R}_{18})_2$, SO_2R_{24} , $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$, CF_3 en/of CCl_3 ;



5



10 Z_3 CH_2 , CHCH_3 of $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ is;

Z_4 S, O, CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, NR_{14} of een directe binding binding is;

Z_5 S, O, CH_2 , CHCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, CO, SO, SO_2 is;

Z_6 en Z_7 onafhankelijk van elkaar CH_2 , CHCH_3 of $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ zijn;

r 0, 1 of 2 is;

15 s een getal van 1 tot 12 is;

q een getal van 0 tot 50 is;

t en p ieder een getal van 0 tot 20 zijn;

E , G , G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_{12} alkyl dat is gesubstitueerd met halogeen zijn, of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesub-

20 stitueerd met een of meer C_1 - C_4 alkyl zijn;

R_{11a} C_1 - C_{20} alkyl is dat een keer of vaker is gesubstitueerd met OR_{15} , halogeen of

25 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$; of C_2 - C_{20} alkyl is dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat eventueel een keer of vaker is gesubstitueerd met

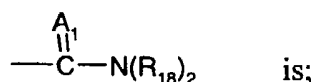
OR_{15} , halogeen of $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$; of C_2 - C_{20} alkenyl of C_3 - C_{12} alkynyl is; of C_3 - C_{12} cycloalkyl is dat een keer of vaker is gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl of halogeen; of C_6 - C_{12} aryl is dat een keer of vaker gesubstitueerd is met halogeen, NO_2 , C_1 - C_6 alkyl, OR_{11} of $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$; of C_7 - C_{16} arylalkyl of C_8 - C_{16} arylcycloalkyl is;

R₁₄ waterstof, fenyl, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd of gesubstitueerd met OH en/of SH is;

5

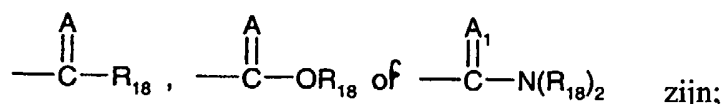
R₁₅ een van de betekenissen van R₁₁ heeft of een rest $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---R}_{18}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---OR}_{18}$ of

10



R₁₆ en R₁₇ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van R₁₂ hebben of een rest

15



R₁₈ waterstof, C₁-C₂₄ alkyl, C₂-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH is;

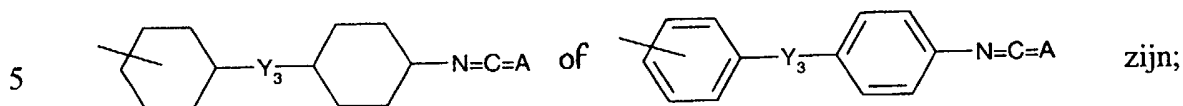
20

R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker ge-

substitueerd is met OR₁₅, halogeen, styryl, methylstyryl, -N=C=A of $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---CH}_2$ zijn; of C₂-C₂₀ alkyl zijn dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat eventueel een keer of vaker gesubstitueerd is met OR₁₅, halogeen, styryl,

25

methylstyryl of $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---CH}_2$; of C₂-C₁₂ alkenyl zijn; of C₅-C₁₂ cycloalkyl zijn dat gesubstitueerd is met -N=C=A of -CH₂-N=C=A en dat eventueel verder een keer of vaker gesubstitueerd is met C₁-C₄ alkyl; of C₆-C₁₂ aryl zijn dat eventueel een keer of vaker gesubstitueerd is met halogeen, NO₂, C₁-C₆ alkyl, C₂-C₄ alkenyl, OR₁₁, -N=C=A, -CH₂-N=C=A of C(O)OR₁₈; of C₇-C₁₆ arylalkyl zijn; of beide groepen R_{18a} en R_{18b} samen C₈-C₁₆ arylcycloalkyl zijn; of R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar

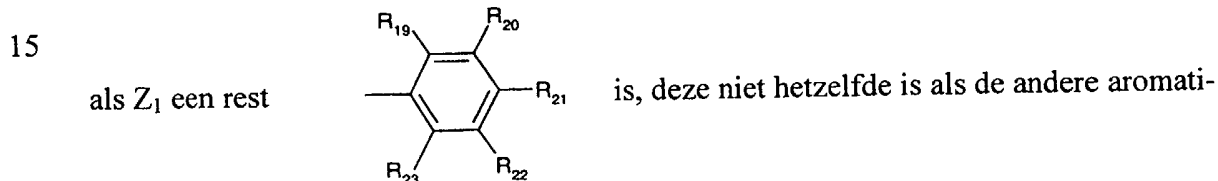


Y_3 O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) of een directe binding is;

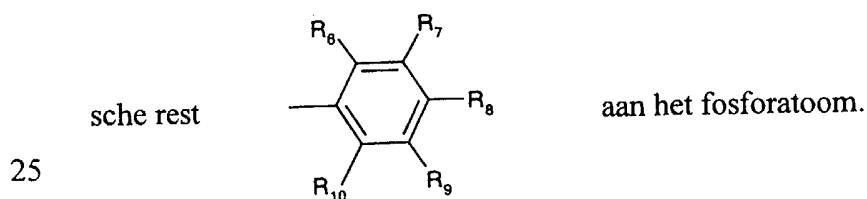
R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ en R₂₃ een van de betekenissen van R₆ hebben of NO₂, CN, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ of halogeen zijn;

10 R₂₄ C₁-C₁₂ alkyl, met halogeen gesubstitueerd C₁-C₁₂ alkyl, fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met OR₁₅ en/of SR₁₅ is;

met dien verstande, dat



20



In de verbindingen met de formule III zijn de voorkeursbetekenissen van de resten R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ analoog aan die welke hierboven voor de verbindingen met de formule I zijn gegeven.

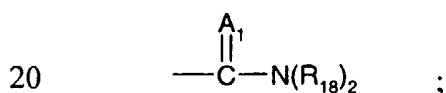
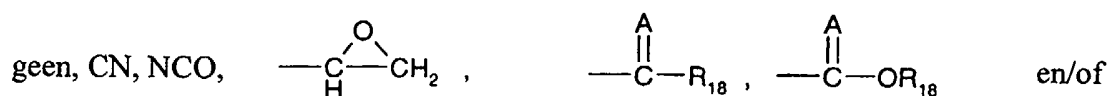
30

De voorkeursbetekenissen van R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ en R₂₃ worden hetzelfde gedefinieerd als de voorkeursbetekenissen van R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ in de formule I.

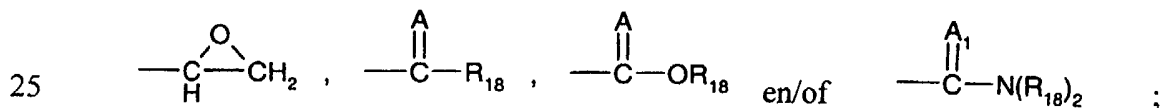
A in de formule III is in het bijzonder zuurstof en x is bij voorkeur 1.

De voorkeur wordt gegeven aan verbindingen met de formule III, waarbij A O is; x 1 is; R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, CF₃ of halogeen zijn; R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of halogeen zijn; R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl; C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), fenyl of halogeen zijn; R₁₁ C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is; R₁₂ en R₁₃ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₄ alkyl, C₃-C₆ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH zijn; of R₁₂ en R₁₃ samen piperidino, morfolino of piperazino zijn; Z₁ C₁-C₁₈ alkyl is dat ongesubstitueerd is of enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenyl, halo-

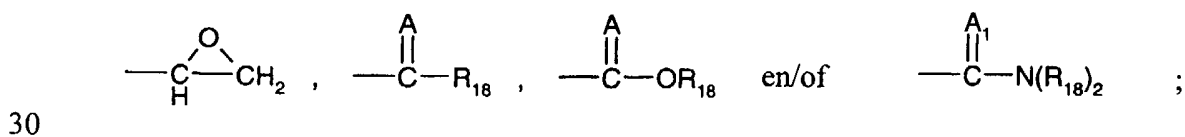
15



of Z₁ C₂-C₁₈ alkyl is dat een keer of vaker onderbroken is door O, S of NR₁₄ en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenyl, halogeen,

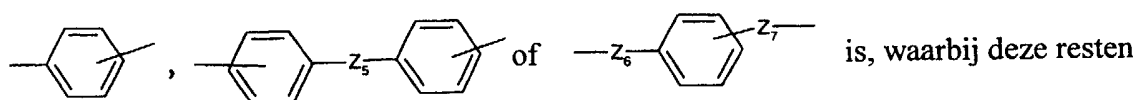


of Z₁ C₁-C₁₈ alkoxy is dat een keer of vaker gesubstitueerd is met fenyl, CN, NCO,

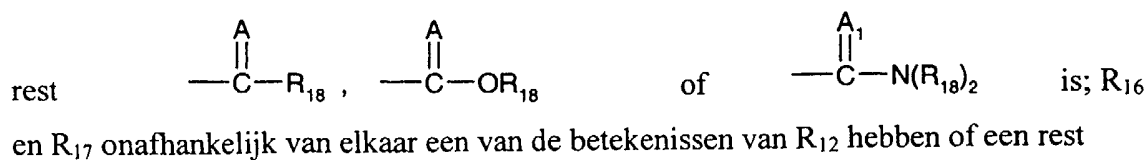


of Z₁ $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---OR}_{11}$ of $\text{---}\overset{\text{A}_1}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---N(R}_{16})\text{(R}_{17})$ is; of Z₁ ongesubstitueerd C₃-C₁₂ cycloalkyl of C₃-C₁₂ cycloalkyl dat gesubstitueerd is met C₁-C₂₀ alkyl,

- OR₁₁, CF₃ of halogeen; ongesubstitueerd C₂-C₁₂ alkenyl of C₂-C₁₂ alkenyl dat is gesubstitueerd met fenyl, naftyl, bifenylyl; of C₃-C₁₂ cycloalkenyl is, of Z₁ een van de resten (f), (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) of (t) is; Z₂ C₁-C₁₈ alkyleen; C₂-C₁₂ alkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR₁₄; C₂-C₁₂ alkenyleen; C₂-C₁₂ alkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR₁₄; C₃-C₁₂ cycloalkyleen; C₃-C₁₂ cycloalkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR₁₄; C₃-C₁₂ cycloalkyleen; C₃-C₁₂ cycloalkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR₁₄ is; waarbij de resten C₁-C₁₈ alkyleen, C₂-C₁₂ alkyleen, C₂-C₁₂ alkenyleen, C₃-C₁₂ cycloalkyleen en C₃-C₁₂ cycloalkenyleen ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) en/of halogeen; of Z₂ een van de resten



- ongesubstitueerd zijn of aan de aromatische ring gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl; C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH; OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), fenyl, halogeen, NO₂, CN, (CO)-OR₁₈, (CO)-R₁₈, (CO)-N(R₁₈)₂, SO₂R₂₄ en/of CF₃; of Z₂ een groep (r) is; Z₃ CH₂, CHCH₃ of C(CH₃)₂ is; Z₄ S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ of een directe binding is; Z₅ S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO, SO₂ is; Z₆ en Z₇ onafhankelijk van elkaar CH₂, CHCH₃ of C(CH₃)₂ zijn; r 0, 1 of 2 is; s een getal van 1 tot 12 is; q een getal van 0 tot 50 is; t en p ieder een getal van 0 tot 20 zijn; E, G, G₃ en G₄ onafhankelijk van elkaar C₁-C₁₂ alkyl zijn, of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met een of meer C₁-C₄ alkyl zijn; R₁₄ waterstof, fenyl, C₁-C₄ alkyl of C₁-C₄ alkoxy is; R₁₅ een van de betekenissen van R₁₁ heeft of een



- 5 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ of $\text{—}\overset{\text{A}_1}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18})_2$ zijn; R_{18} waterstof, $\text{C}_1\text{—C}_{24}$ alkyl, $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ alkenyl, $\text{C}_3\text{—C}_8$ cycloalkyl, fenyl, benzyl; $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH is; R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} een van de betekenissen van R_6 hebben of NO_2 , CN , SO_2R_{24} , CF_3 of halogeen zijn; R_{24} $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ alkyl, met halogeen gesubstitueerd $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ alkyl, fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_{15} en/of SR_{15} is.

In de verbindingen met de formule III zijn R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} bij voorkeur waterstof, $\text{C}_1\text{—C}_8$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_8$ alkoxy of chloor, in het bijzonder waterstof.

R_{12} en R_{13} in de verbindingen met de formule III zijn bij voorkeur $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkoxy of R_{12} en R_{13} vormen samen een morfolinoring.

- 15 Ook van belang zijn verbindingen met de formule III, waarbij A O is; x 1 is; R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkoxy, CF_3 of halogeen zijn; R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkoxy of chloor zijn; R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, $\text{C}_1\text{—C}_8$ alkoxy, $\text{C}_1\text{—C}_6$ alkyl zijn; of R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} fenyl of halogeen zijn; R_{11} $\text{C}_1\text{—C}_8$ alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl, benzyl of $\text{C}_2\text{—C}_6$ alkyl dat een of twee keer is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH is; Z_1 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ alkyl is dat ongesubstitueerd is of enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is

- 25 met OR_{15} , SR_{15} , $\text{N(R}_{16})(\text{R}_{17})$, fenyl, halogeen, CN , NCO , $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$,

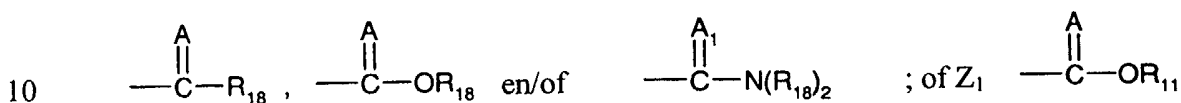
- $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ en/of $\text{—}\overset{\text{A}_1}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18})_2$; of Z_1 $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ alkyl
- 30 is dat een keer of vaker onderbroken is door O, S of NR_{14} en dat ongesubstitueerd is of

gesubstitueerd is met OR_{15} , SR_{15} , $\text{N(R}_{16})(\text{R}_{17})$, fenyl, halogeen, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$,

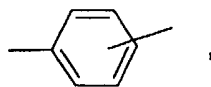


5

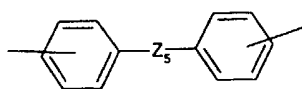
is dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met fenyl, CN, NCO, $\text{---}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{---CH}_2$,



of $\text{---}\overset{\overset{\text{A}_1}{\parallel}}{\text{C}}\text{---N(R}_{16})\text{(R}_{17})$ is; of Z₁ in ieder geval ongesubstitueerd of met C₁–C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen gesubstitueerd cyclopentyl of cyclohexyl is; of Z₁ onge-
 15 substitueerd C₂–C₁₂ alkenyl of C₂–C₁₂ alkenyl dat is gesubstitueerd met fenyl, bifenylyl of naftyl is; of C₅–C₁₂ cycloalkenyl is of een van de resten (f), (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) of (t) is; Z₂ C₁–C₁₂ alkyleen; C₂–C₁₂ alkenyl dat een keer of vaker is onderbroken door O; C₂–C₁₂ alkenyleen; C₂–C₁₂ alkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O; C₅–C₈ cycloalkyleen; C₃–C₅ cycloalkyleen dat is onderbroken
 20 door O, S of NR₁₄; C₅–C₈ cycloalkenyleen; C₃–C₅ cycloalkenyleen dat is onderbroken door O, S of NR₁₄ is; waarbij de resten C₁–C₁₂ alkyleen, C₂–C₁₂ alkyleen, C₂–C₁₂ alkenyleen, C₅–C₈ cycloalkyleen en C₃–C₈ cycloalkenyleen ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met OR₁₁; of Z₂ een van de resten



25



of $\text{---Z}_6\text{---}$ is, waarbij deze resten

ongesubstitueerd zijn of aan de aromatische ring gesubstitueerd zijn met C₁–C₄ alkyl; OR₁₁, fenyl, (CO)–OR₁₈, (CO)–R₁₈, en/of (CO)–N(R₁₈)₂; of Z₂ een groep (r) is; Z₃ CH₂, CHCH₃ of C(CH₃)₂ is; Z₄ S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ of een directe binding binding is; Z₅ O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ is; Z₆ en Z₇ onafhankelijk van elkaar CH₂, CHCH₃ of C(CH₃)₂ zijn; r 0, 1 of 2 is; s een getal van 1 tot 12 is; q een getal van 0 tot 50 is; t en p in ieder geval een getal van 0 tot 20 zijn; E, G, G₃ en G₄ onafhankelijk van elkaar C₁–

C₁₂ alkyl zijn, of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met een of meer C₁-C₄ alkyl zijn; R₁₄ waterstof, fenyl of C₁-C₄ alkyl is; R₁₅ een van de betekenissen van

- 5 R₁₁ heeft of een rest $\text{—}\overset{\overset{\text{A}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\overset{\text{A}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—OR}_{18}$ of $\text{—}\overset{\overset{\text{A}_1}{\parallel}}{\text{C}}\text{—N(R}_{18})_2$
is; R₁₆ en R₁₇ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van R₁₂ hebben of een rest

- 10 $\text{—}\overset{\overset{\text{A}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\overset{\text{A}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—OR}_{18}$ of $\text{—}\overset{\overset{\text{A}_1}{\parallel}}{\text{C}}\text{—N(R}_{18})_2$ zijn; R₁₈ waterstof, C₁-C₂₄ alkyl, C₂-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH is; R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ en R₂₃ een van de betekenissen van R₆ hebben of NO₂, CN, CF₃ of
15 halogeen zijn.

- Voorbeelden van verbindingen met de formule III volgens de uitvinding zijn
2,4,6-trimethylbenzoylfenylmethylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-octylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylisopropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylamylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylfenyl-2-

- propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurmethoxyethoxylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurmethoxyethoxylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethylbenzoylphenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylmethylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylethylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylpropylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylbutylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylhexylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylheptylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyloctylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyldodecylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylisopropylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylisobutylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylamylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,6-

- dimethylbenzoylphenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylisopentylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylbenzylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-
- 5 fenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuuroctyle-
- 10 sterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide;
- 15 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurmethoxyethoxylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentyl-
- 20 esterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuuroctyle-
- 25 esterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoyl-
- 30 fenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurmethoxyethoxylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethylbenzoylphenylazijn-

- zuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylmethylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-octylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-isopropylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylamylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuuroctylesterfos-

- fine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuuriso-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide;
- 5 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxybenzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethoxy-
- 10 benzoylfenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-benzoylfenylmethylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-benzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-
- 15 benzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylloctylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylisopropylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylamylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-
- 20 fenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-
- 25 bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-benzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propion-
- 30 zuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide;

- 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-
 5 bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-
 bis(trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-bis-
 (trifluormethyl)benzoylfenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide;
 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluor-
 10 methyl)benzoylfenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-
 fenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuur-
 butylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuurpentylesterfos-
 fine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-
 bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluor-
 15 methyl)benzoylfenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-
 fenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijn-
 zuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuurisobutyl-
 esterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuuramylesterfosfine-
 oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide;
 20 2,6-bis(trifluormethyl)benzoylfenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(tri-
 fluormethyl)benzoylfenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluor-
 methyl)benzoylfenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-
 benzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)-
 benzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-bis(trifluormethyl)benzoyl-
 25 fenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-
 methylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-
 fenylpropylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,6-dichloor-
 benzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,6-
 dichloorbenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-octylfosfine-oxide;
 30 2,6-dichloorbenzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylisopropylfos-
 fine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoyl-
 fenylamylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,6-
 dichloorbenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-1-methyl-

- propylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dichloorbenzoylfenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylmethyl-

- fosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-octylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylisopropylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylamylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethyl-

- benzoylfenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurisopylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,3,4,6-tetramethylbenzoylfenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylmethylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylloctylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylododecylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylisopropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylamylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisopylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-tri-

- methoxybenzoylphenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-
 fenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-
 propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-propionzuur-
 1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-propionzuuriso-
 5 pentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-propionzuurmethoxyethoxy-
 esterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-
 oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-
 oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-tri-
 methoxybenzoylphenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenyl-
 10 azijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurbutylester-
 fosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-
 trimethoxybenzoylphenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-
 fenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurdecyl-
 esterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide;
 15 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxy-
 benzoylphenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijn-
 zuuramylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuur-2-ethylhexylester-
 fosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide;
 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,4,6-tri-
 20 methoxybenzoylphenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoyl-
 fenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijn-
 zuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,4,6-trimethoxybenzoylphenylazijnzuur-2,4,4-trimethyl-
 pentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylmethylfosfine-oxide;
 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylethylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylben-
 25 zoylphenylpropylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylbutylfosfine-oxide;
 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butyl-
 benzoylphenylhexylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylheptylfosfine-
 oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyloctylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-
 butylbenzoylphenyldodecylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylisopro-
 30 pylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylisobutylfosfine-oxide; 2,6-di-
 methyl-4-tert-butylbenzoylphenylamylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-
 fenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-tert-butylfos-
 fine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2,6-

- dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylisopentylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylbenzylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide;
- 5 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl-
- 10 phenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuuramyl-
- 15 esterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuuriso-
- 20 methoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijn-
- 25 zuurmethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurdecylester-
- 30 fosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylphenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butyl-

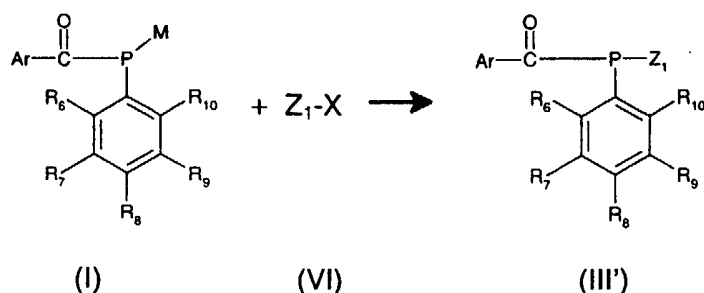
- benzoylfenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoylfenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylmethylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylethylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylpropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylbutylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylpentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylhexylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylheptylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-octylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-dodecylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylisopropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylisobutylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylamylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylisopentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenylbenzylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurbutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurpentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuuramylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylfenyl-

- 2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuur-methylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurbutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurisopropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuur-1-methylpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurisopentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methylbenzoylphenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylmethylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylethylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylpropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylbutylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylpentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylhexylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylheptylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyloctylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyldodecylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylisopropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylisobutylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylamylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2-ethylhexylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-tert-butylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-1-methylpropylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylisopentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylmethoxyethoxyfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenylbenzylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2-propionzuurmethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2-propionzuurethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2-propionzuurpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylphenyl-2-propion-

zuurbutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurpenty-
 esterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurhexylesterfosfine-
 oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuuroctylesterfosfine-oxide; 2-
 chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-me-
 5 thoxybenzoylfenyl-2-propionzuurdodecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxyben-
 zoylfenyl-2-propionzuurisopylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-
 2-propionzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propion-
 zuuramylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-2-ethyl-
 hexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-tert-butyl-
 10 esterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-1-methylpropyl-
 esterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurisopentylesterfos-
 fine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurmethoxyethoxyesterfosfine-
 oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2-
 chloor-6-methoxybenzoylfenyl-2-propionzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide;
 15 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurmethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-me-
 thoxybenzoylfenylazijnzuurethylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-
 azijnzuurpropylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurbutyl-
 esterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurpentylesterfosfine-oxide;
 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-me-
 20 thoxybenzoylfenylazijnzuuroctylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenyl-
 azijnzuurdecylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurdodecyl-
 esterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurisopylesterfosfine-
 oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurisobutylesterfosfine-oxide; 2-chloor-
 6-methoxybenzoylfenylazijnzuuramylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoyl-
 25 fenylazijnzuur-2-ethylhexylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijn-
 zuur-tert-butylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuur-1-methyl-
 propylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurisopentylesterfos-
 fine-oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurmethoxyethoxyesterfosfine-
 oxide; 2-chloor-6-methoxybenzoylfenylazijnzuurbenzylesterfosfine-oxide; 2-chloor-6-
 30 methoxybenzoylfenylazijnzuur-2,4,4-trimethylpentylesterfosfine-oxide.

De verbindingen met de formule III worden verkregen door reactie van een over-
 eenkomstige verbinding met de formule I met een verbinding Z_1-X (VI), waarbij eerst
 de verbinding met de formule III, waarbij $x = 0$ (III'), wordt bereid:

5



10

Ar, M, X en R₆-R₁₀ zijn zoals hierboven en in de conclusies gedefinieerd. Z₁ is zoals gedefinieerd in conclusie 3, met uitzondering van de groepen (v), (w) en C₁-C₂₄ alkylthio. (De bereiding van verbindingen waarbij Z₁ een groep (v) of (w) of C₁-C₂₄ alkylthio is wordt hieronder beschreven.)

- 15 Als verbindingen met de formule III waarbij A = O of S bereid dienen te worden, wordt vervolgens een oxidatie of zwaveling van de verbinding met de formule (III') uitgevoerd, ofwel nadat de verbindingen met de formule (III') zijn afgescheiden door middel van gebruikelijke werkwijzen ofwel zonder isolatie daarvan. De omstandigheden voor dergelijke reacties zijn analoog aan die welke zijn beschreven voor de bereiding van de
- 20 verbindingen met de formule II.

- Als een verbinding met de formule (III) waarbij Z₁ een rest (v) of (w) is, of waarbij Z₁ C₁-C₂₄ alkylthio is, wordt gewenst laat men de verbinding met de formule (I) reageren met een verbinding met de formule Z₁-SO₂-X, waarbij direct, zonder tussenstap, een verbinding met de formule (III), waarbij A = O en x = 1, wordt verkregen. (Z₁ is zoals hierboven gedefinieerd, X is zoals in de conclusies gedefinieerd.) Het uitvoeren van de oxidatiestap is derhalve niet noodzakelijk.
- 25

Overeenkomstige reacties worden bijvoorbeeld beschreven in Houben-Weyl, E2, Methoden der Organischen Chemie, vierde druk, bladzijden 222-225.

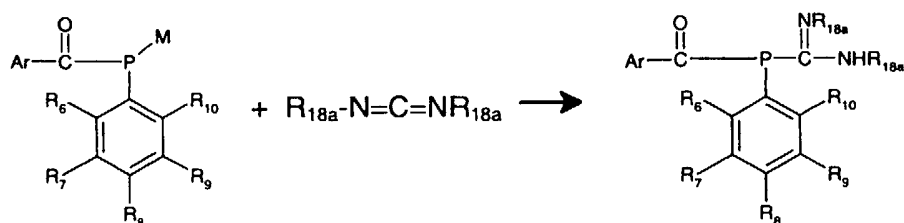
- Als verbindingen met de formule (III) waarbij Z₁ een rest (v) of (w) of C₁-C₂₄ alkylthio is en waarbij A zwavel is bereid dienen te worden is het bijvoorbeeld mogelijk de overeenkomstige oxide-verbinding zoals hierboven is beschreven om te zetten in het sulfide. Dit is bijvoorbeeld mogelijk door het laten reageren van het overeenkomstige fosfine-oxide met een overmaat P₂S₅ of elementaire zwavel in een oplosmiddel met een
- 30

1017310

hoog kookpunt. Dergelijke reacties, d.w.z. reacties waarbij een P=O binding wordt omgezet in een P=S binding, worden bijvoorbeeld beschreven in L. Horner et al., Chem. Ber. 92, 2088 (1959) en US 2642461. In principe is het ook mogelijk eerst de overeenkomstige fosfine-oxide-verbinding te reduceren waarbij het respectievelijke fosfine wordt verkregen en vervolgens het fosfine te zwavelen. D.w.z. dat de P=O binding met behulp van een geschikt reductiemiddel wordt gereduceerd teneinde het fosfine te verkrijgen en vervolgens wordt gezwaveld met elementaire zwavel teneinde de P=S binding te verkrijgen. Reductiemiddelen die gebruikt kunnen worden zijn bijvoorbeeld LiAlH₄, Ca(AlH₄)₂, CaH₂, AlH₃, SiHCl₃, PhSiH₃ en de middelen die worden beschreven in "Organic Phosphorous Compounds, Wiley-Interscience 1972, deel 1, bladzijden 45-46 en deel 3, bladzijden 408-413".

Verbindingen met de formule III, waarbij A₁ NR_{18a} is, worden bijvoorbeeld bereid door reactie van verbindingen met de formule I met carbodiimiden:

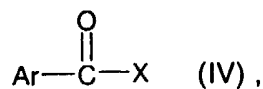
15



20

De uitvinding verschaft een werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule III uit de nieuwe uitgangsmaterialen met de formule I, (1) door reactie van een acylhalogenide met de formule IV

25

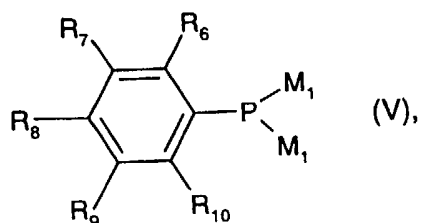


waarbij

Ar is zoals hierboven gedefinieerd en

30 X Cl of Br is;

met een gedimeteerd arylfosfine met de formule V



5

waarbij

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} zijn zoals hierboven gedefinieerd; en

10 M_1 Na, Li of K is;

in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

(2) vervolgens reactie van het product met een verbinding met de formule VI

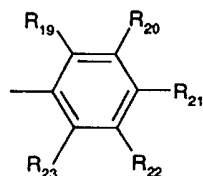
Z_1-X (VI), waarbij

Z_1 is zoals hierboven gedefinieerd, met uitzondering van de groepen (v), (w) en C_1-C_{24}

15 alkylthio; en

X is zoals hierboven gedefinieerd;

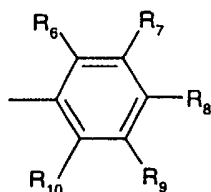
20 met dien verstande dat als Z_1 een rest



is, deze rest niet hetzelfde

25

is de rest



van de formule V;

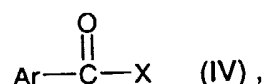
30

in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

(3) als verbindingen met de formule III waarbij A zuurstof of zwavel is verkregen dienen te worden, vervolgens oxidatie of zwaveling van de verkregen fosfine-verbindingen.

De verbindingen met de formule III waarbij Z_1 C_2 - C_{24} alkyl is kunnen verder worden verkregen door

(1) reactie van een acylhalogenide met de formule IV



10

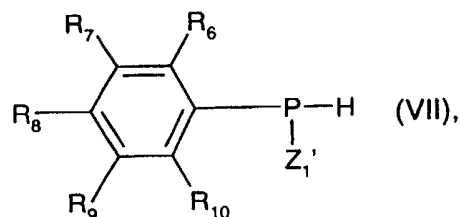
waarbij

Ar is zoals hierboven gedefinieerd en

X Cl of Br is;

met een asymmetrisch fosfine met de formule VII

15



20

waarbij

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} zijn zoals hierboven gedefinieerd; en

Z_1' C_1 - C_{24} alkyl is;

in een molverhouding van ongeveer 1:1, bij aanwezigheid van een base, voor het ver-

25 krijgen van het overeenkomstige acylfosfine; en

(2) vervolgens oxidatie of zwaveling van het aldus verkregen acylfosfine.

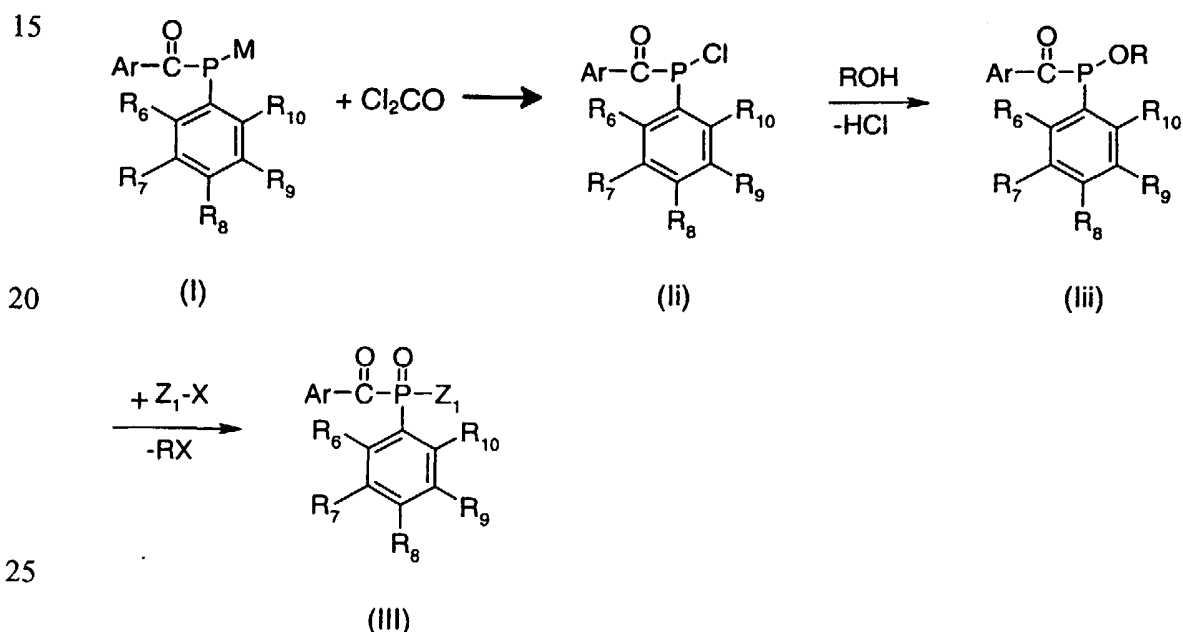
Deze bereidingswijze is nieuw en wordt eveneens verschaft door de uitvinding.

Geschikte basen voor deze werkwijze zijn bijvoorbeeld organolithiumverbindingen, zoals butyllithium, of organische stikstofbasen, bijvoorbeeld tertiaire aminen of pyridine.

30

Verder kunnen de verbindingen met de formule III ook worden bereid door reactie van de verbinding met de formule I met fosgeen, analoog aan de beschrijving in "W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794" of "GB 904086" of in "Or-

ganic Phosphorous Compounds, uitgevers: R.M. Kosolapoff en L. Maier, Wiley-Inter-
 science 1972, deel 1, bladzijde 28" of "Houben-Weyl, Methoden der Organischen
 Chemie, deel XII/1, bladzijde 201", waarbij het overeenkomstige fosfinechloride (Ii)
 wordt verkregen. Verbindingen met de formule (Ii) kan men, zoals beschreven in "Or-
 5 ganic Phosphorous Compounds, uitgevers: R.M. Kosolapoff en L. Maier, Wiley-Inter-
 science 1972, deel 1, bladzijden 268-269", laten reageren met alcoholen, waarbij ver-
 bindingen met de formule (Iii) worden verkregen, die men vervolgens direct met een
 organohalogenide met de formule VI laat reageren, analoog aan "K. Sasse in Houben-
 Weyl, Methoden der Organischen Chemie, deel XII/1, bladzijde 433" (volgens de Mi-
 10 chaelis-Arbuzov-reactie), waarbij verbindingen met de formule III worden verkregen.
 In dit geval is de oxidatie- of zwavelingsstap overbodig.

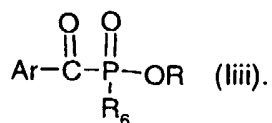


30

Ar is zoals is beschreven in conclusie 1 en Z₁ is zoals is beschreven in conclusie
 3; X is Cl of Br; R₆ en M zijn eveneens gedefinieerd zoals in conclusie 1 en R is iedere

alcoholrest, b.v. C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl, bijvoorbeeld cyclopentyl of cyclohexyl, of benzyl.

Verbindingen met de formule (Iii) kunnen worden geoxideerd onder toepassing van geschikte oxidatiemiddelen, zoals peroxozuren, waterstofperoxide of waterstofperoxide/ureum, waarbij de overeenkomstige fosfine-esters (Iiii) worden verkregen:

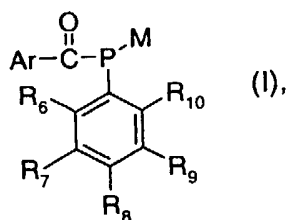


10

De uitvinding verschaft dus tevens een werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule III waarbij A zuurstof is en x 1 is, door

(1) reactie van de verbindingen met de formule (I), volgens conclusie 1

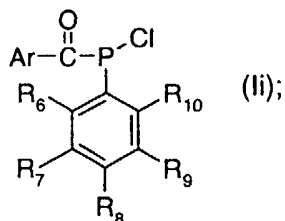
20



waarbij

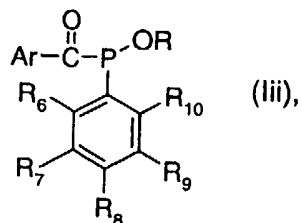
Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ zijn zoals hierboven gedefinieerd, met fosgeen, waarbij het overeenkomstige fosfinechloride (Ii) wordt verkregen

30



(2) vervolgens reactie met een alcohol voor het verkrijgen van de verbinding met de formule (Iii)

5



10 waarbij

R de rest is van een alcohol; en

(3) reactie van de verkregen verbinding met de formule (Iii) met een organohalogenide Z_1-X , waarbij

Z_1 is zoals hierboven gedefinieerd, maar niet hetzelfde is als Ar uit de formule (I), en

15 X Cl of Br is,

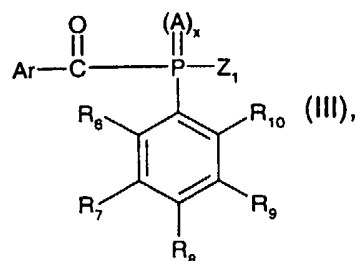
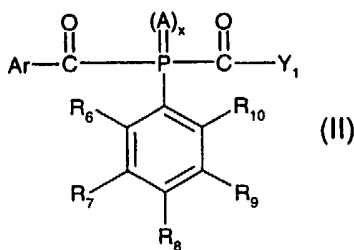
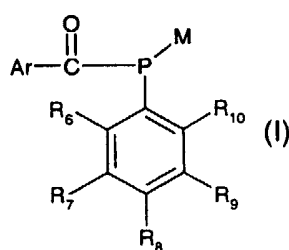
voor het verkrijgen van de verbinding met de formule III.

Het is ook mogelijk de verbindingen met de formule III volgens de uitvinding volgens een andere werkwijze te verkrijgen. B.v. kunnen werkwijzen zoals zijn beschreven in US 4298738 of US 4324744 worden toegepast.

20 De uitvinding voorziet in de toepassing van verbindingen met de formule I als uitgangsmaterialen voor de bereiding van mono- of bisacylfosfinen, mono- of bisacylfosfine-oxiden of mono- of bisacylfosfinesulfiden.

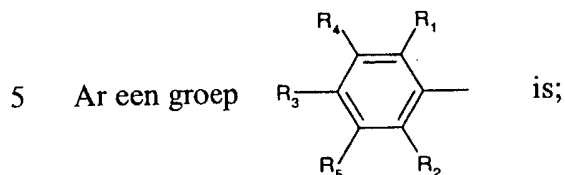
Tevens hebben verbindingen met de formules I, II en III de voorkeur

25



30

waarbij



R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy of halogeen zijn;

10 R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn;

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} waterstof, C_1 - C_4 alkyl, OR_{11} of fenyl zijn;

R_{11} C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_8 alkenyl of benzyl is;

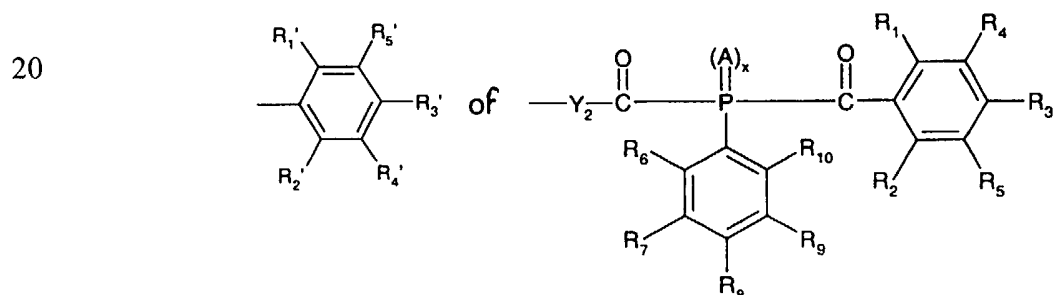
M waterstof of Li is;

A O of S is;

15 x 1 is;

Y_1 C_1 - C_4 alkyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer fenyl; of

Y_1 naftyl, antracyl, OR_{11} , $N(R_{16})(R_{17})$, OR_{11a} , $N(R_{18a})(R_{18b})$,



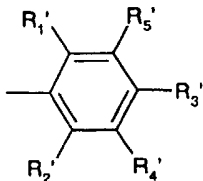
25

is;

Y_2 ongesubstitueerd fenyleen of fenyleen dat een tot vier keer gesubstitueerd is met C_1 - C_4 alkyl is;

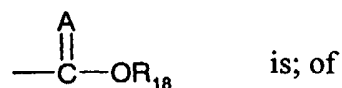
30 R_1' en R_2' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 hebben; en

R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 hebben; met dien verstande, dat

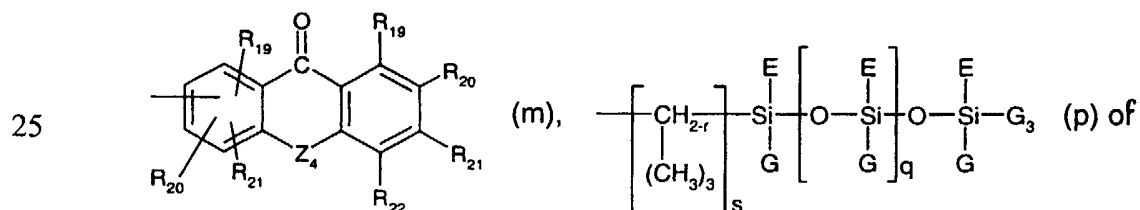
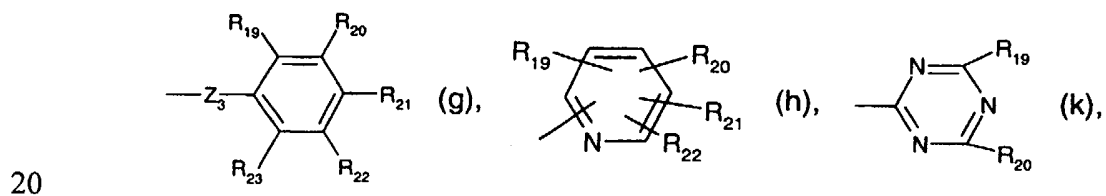
5 als Y_1 een rest , naftyl of antracyl is, deze niet hetzelfde is als de

andere benzoylgroep aan het fosforatoom;

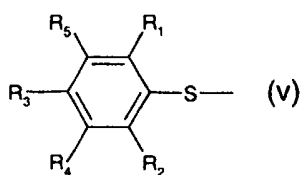
10 Z_1 C_1 - C_{12} alkyl; C_1 - C_4 alkyl dat gesubstitueerd is met fenyl, halogeen of



Z_1 ongesubstitueerd C_2 - C_8 alkenyl of C_2 - C_8 alkenyl dat gesubstitueerd is met C_6 - C_{12}
15 aryl, CN, (CO)OR₁₅ of (CO)N(R₁₈)₂ is of



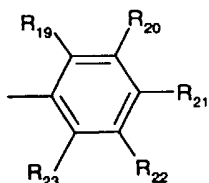
5



is;

met dien verstande, dat

10

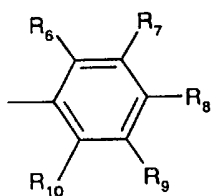
als Z_1 een rest

is, deze niet hetzelfde is als de andere aromatische

15

20

rest



aan het fosforatoom;

 Z_3 CH_2 is;

25

 Z_4 S is;

r 0 is;

s een getal van 1 tot 4 is;

q een getal van 0 tot 4 is;

E, G, G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkyl

30

dat is gesubstitueerd met chloor zijn;

R_{11a} C₁-C₈ alkyl, gesubstitueerd met OR₁₅, halogeen of $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$, is; of C₂-C₆ alkenyl, C₃-C₆ cycloalkyl of C₇-C₁₂ arylalkyl is; of C₆-C₁₀ aryl is dat eventueel een keer of vaker is gesubstitueerd met C₁-C₄ alkyl;

R_{15} C₁-C₈ alkyl of (CO) R_{18} is;

- 5 R_{16} en R_{17} onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₈ alkyl; C₂-C₆ alkenyl, C₃-C₆ cycloalkyl, fenyl of benzyl zijn; of R_{16} en R_{17} samen C₃-C₅ alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door O, S of NR₁₈;

R_{18} C₁-C₈ alkyl of C₁-C₈ alkenyl is;

R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar C₁-C₈ alkyl, gesubstitueerd met OR₁₅, halogeen,

10

-N=C=A of $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$, zijn; of C₂-C₈ alkenyl zijn; of C₅-C₁₂ cycloalkyl zijn dat is gesubstitueerd met -N=C=A of -CH₂-N=C=A en eventueel verder een keer of vaker is gesubstitueerd met methyl; of C₆-C₁₀ aryl zijn dat eventueel is gesubstitueerd met C₁-

- 15 C₄ alkyl en/of -N=C=A; of C₇-C₁₂ arylalkyl zijn;

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} waterstof, CF₃, CCl₃ of halogeen zijn.

Eveneens van belang zijn verbindingen met de formules I, II en III, waarbij

R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar methyl, methoxy of chloor zijn;

R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl zijn;

- 20 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} waterstof zijn;

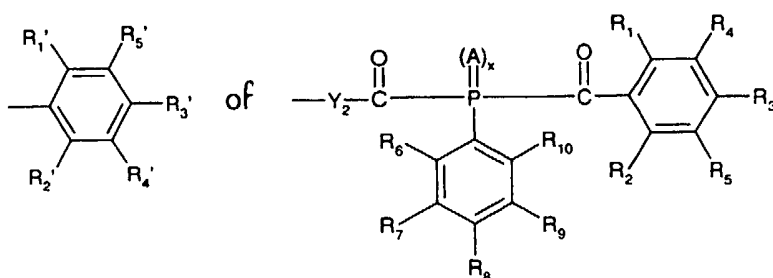
M Li is;

A O is;

x 1 is;

Y_1 C₁-C₄ alkyl is; of Y_1 een van de resten

25



30

is;

1017310

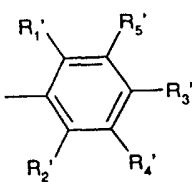
Y_2 fenyleen is;

R_1' en R_2' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 hebben;

en

R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 hebben;

5 met dien verstande, dat

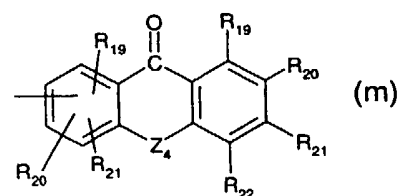
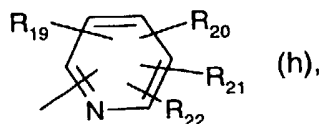
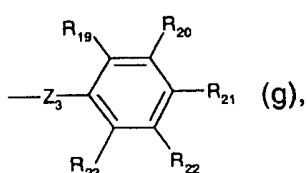
10 als Y_1 een rest  is, deze niet hetzelfde is als de andere benzoylgroep

aan het fosforatoom;

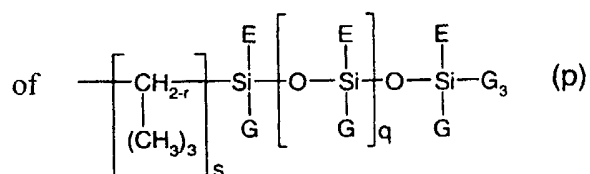
15

Z_1 C_1 - C_{12} alkyl; C_1 - C_4 alkyl dat is gesubstitueerd met $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---OR}_{18}$ is, of Z_1 een van de resten

20



25



30

is;

Z_3 CH_2 is;

Z_4 S is;

r 0 is;

s een getal van 1 tot 4 is;

q 0 is;

- 5 E, G, G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd of met chloor gesubstitueerd C_1 - C_4 alkyl zijn;

R_{18} C_1 - C_8 alkyl is;

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} waterstof, CF_3 , CCl_3 of halogeen zijn.

- Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met de formules II en III als fo-
10 toinitiatoren voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen of
mengsels die dergelijke verbindingen omvatten worden gebruikt.

Deze toepassing kan ook plaatsvinden in combinatie met een andere fotoinitiator en/of
andere toevoegsels.

- De uitvinding heeft dus tevens betrekking op fotopolymeriseerbare samenstel-
15 lingen, omvattende

(a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en

(b) als fotoinitiator, ten minste een verbinding met de formule II en/of III,

waarbij de samenstelling, naast component (b), tevens andere fotoinitiatoren (c) en/of
andere toevoegsels (d) kan omvatten.

- 20 De toepassing van verbindingen met de formule II of III, waarbij x 1 is, in het
bijzonder die verbindingen waarbij x 1 is en A zuurstof is, in deze samenstellingen
heeft de voorkeur.

- De onverzadigde verbindingen kunnen een of meer alkenische dubbele bindingen
bevatten. Ze kunnen een laag molecuulgewicht (monomeer) of een betrekkelijk hoog
25 molecuulgewicht (oligomeer) hebben. Voorbeelden van monomeren met een dubbele
binding zijn alkyl- of hydroxyalkylacrylaten of -methacrylaten, bijvoorbeeld methyl-
acrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, 2-ethylhexylacrylaat of 2-hydroxyethylacrylaat,
isobornylacrylaat, methylmethacrylaat of ethylmethacrylaat. Ook van belang zijn met
silicium of fluor gemodificeerde harsen, b.v. siliconenacrylaten. Verdere voorbeelden
30 zijn acrylonitril, acrylamide, methacrylamide, N-gesubstitueerde (meth)acrylamiden,
vinylesters, zoals vinylacetaat, vinylethers, zoals isobutylvinylether, styreen, alkyl- en
halogeenstyrenen, N-vinylpyrrolidon, vinylchloride of vinylideenchloride.

Voorbeelden van monomeren met twee of meer dubbele bindingen zijn ethyleenglycoldiacrylaat, propyleenglycoldiacrylaat, neopentylglycoldiacrylaat, hexamethyleenglycoldiacrylaat of bisfenol A-diacrylaat, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)-difenypropaan, trimethylolpropaantriacrylaat, pentaerytritoltriacrylaat of -tetra-
 5 acrylaat, vinylacrylaat, divinylbenzeen, divinylsuccinaat, diallylfitaat, triallylfosfaat, triallylisocyanuraat of tris(2-acryloylethyl)isocyanuraat.

Voorbeelden van meervoudig onverzadigde verbindingen met een hoger molecuulgewicht (oligomeren) zijn geacryliseerde epoxyharsen, polyurethanen, polyethers en polyester die geacryliseerd zijn of vinylether- of epoxygroepen bevatten. Verdere
 10 voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen die meestal worden bereid uit maleïnezuur, ftaalzuur en een of meer diolen en die molecuulgewichten hebben van ongeveer 500 tot 3000. Daarnaast is het ook mogelijk vinyl-ethermonomeren en -oligomeren en oligomeren met maleaat-eindgroepen en polyester-, polyurethaan-, polyether-, polyvinylether- en epoxy-hoofdketens te gebruiken. In het
 15 bijzonder zijn combinaties van oligomeren met vinylethergroepen en polymeren zoals beschreven in WO 90/01512 uitermate geschikt. Copolymeren van met vinylether en maleïnezuur gefunctionaliseerde monomeren zijn echter ook geschikt. Dergelijke onverzadigde oligomeren kunnen ook worden aangeduid als prepolymeren.

Voorbeelden van bijzonder geschikte verbindingen zijn esters van ethenisch on-
 20 verzadigde carbonzuren en polyolen of polyepoxiden en polymeren die ethenisch onverzadigde groepen bevatten in de keten of in zijgroepen, zoals bijvoorbeeld onverzadigde polyesters, polyamiden en polyurethanen en copolymeren daarvan, alkydharsen, polybutadieen en butadieen-copolymeren, polyisopreen en isopreen-copolymeren, polymeren en copolymeren die (meth)acrylgroepen in zijketens bevatten en mengsels van
 25 een of meer van dergelijke polymeren.

Voorbeelden van onverzadigde carbonzuren zijn acrylzuur, methacrylzuur, crotonzuur, itaconzuur, kaneelzuur, onverzadigde vetzuren zoals linoleenzuur of oliezuur. Acrylzuur en methacrylzuur hebben de voorkeur.

Geschikte polyolen zijn aromatische en, in het bijzonder, alifatische en cycloalifatische polyolen. Voorbeelden van aromatische polyolen zijn hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyyl, 2,2-di(4-hydroxyfenyl)propaan en tevens novolakken en resolen. Voorbeelden van polyepoxiden zijn die welke zijn gebaseerd op die polyolen, in het
 30 bijzonder aromatische polyolen en epichloorhydrinen. Daarnaast zijn ook polymeren en

copolymeren met hydroxylgroepen in de polymeerketen of in zijgroepen, bijvoorbeeld polyvinylalcohol en copolymeren daarvan of hydroxyalkylpolymethacrylaten of copolymeren daarvan, geschikt als polyolen. Verdere geschikte polyolen zijn oligo-esters die hydroxyl-eindgroepen bevatten.

- 5 Voorbeelden van alifatische en cycloalifatische polyolen zijn alkyleendiolen met bij voorkeur 2 tot 12 koolstofatomen, zoals ethyleenglycol, 1,2- of 1,3-propaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-butaandiol, pentaandiol, hexaandiol, octaandiol, dodecaandiol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, polyethyleenglycolen met molecuulgewichten van bij voorkeur 200 tot 1500, 1,3-cyclopentaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-cyclohexaandiol, 1,4-
10 dihydroxymethylcyclohexaan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amine, trimethylolethaan, trimethylolpropaan, pentaerytritol, dipentaerytritol en sorbitol.

- De polyolen kunnen gedeeltelijk of volledig veresterd zijn met behulp van een of verschillende onverzadigde carbonzuren, waarbij de vrije hydroxylgroepen in partiële esters gemodificeerd, b.v. veretherd of veresterd, kunnen worden met andere carbonzu-
15 ren.

Voorbeelden van esters zijn:

- trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylolethaantriacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat, trimethyloletheentrimethacrylaat, tetramethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleenglycoldimethacrylaat, tetraethyleenglycoldiacrylaat, pentaerytritoldiacrylaat,
20 pentaerytritoltriacrylaat, pentaerytritoltetra-acrylaat, dipentaerytritoldiacrylaat, dipentaerytritoltriacrylaat, dipentaerytritoltetra-acrylaat, dipentaerytritolpenta-acrylaat, dipentaerytritolhexa-acrylaat, tripentaerytritolocta-acrylaat, pentaerytritoldimethacrylaat, pentaerytritoltrimethacrylaat, dipentaerytritoldimethacrylaat, dipentaerytritoltetramethacrylaat, tripentaerytritoolctamethacrylaat, pentaerytritoldiitaconaat, dipentaerytritol-
25 trisitaconaat, dipentaerytritolpentaitaconaat, dipentaerytritolhexaitaconaat, ethyleenglycoldiacrylaat, 1,3-butaandioldiacrylaat, 1,3-butaandioldimethacrylaat, 1,4-butaandioldiitaconaat, sorbitoltriacrylaat, sorbitoltetra-acrylaat, met pentaerytritol gemodificeerd triacrylaat, sorbitoltetramethacrylaat, sorbitolpenta-acrylaat, sorbitolhexa-
30 hexaandiacrylaat, bisacrylaten en bismethacrylaten van polyethyleenglycol met molecuulgewichten van 200 tot 1500, of mengsels daarvan.

Ook geschikt als component (a) zijn de amiden van dezelfde of verschillende onverzadigde carbonzuren van aromatische, cycloalifatische en alifatische polyaminen

met bij voorkeur 2 tot 6, in het bijzonder 2 tot 4 aminogroepen. Voorbeelden van dergelijke polyaminen zijn ethyleendiamine, 1,2- of 1,3-propyleendiamine, 1,2-, 1,3- of 1,4-butyleendiamine, 1,5-pentyleendiamine, 1,6-hexyleendiamine, octyleendiamine, dodecyleendiamine, 1,4-diaminocyclohexaan, isofofondiamine, fenyleendiamine, bis-
 5 fenyleendiamine, di- β -amino-ethylether, diethyleentriamine, triethyleentetramine, di(β -aminoethoxy)ethaan of di(β -aminopropoxy)ethaan. Verdere geschikte polyaminen zijn polymeren en copolymeren met en zonder extra aminogroepen in de zijketen en oligo-
 amiden die amino-eindgroepen bevatten. Voorbeelden van dergelijke onverzadigde
 amiden zijn: methyleenbisacrylamide, 1,6-hexamethyleenbisacrylamide, diethyleen-
 10 triametrismethacrylamide, bis(methacrylamidopropoxy)ethaan, β -methacrylamido-
 ethylmethacrylaat, N[(β -hydroxyethoxy)ethyl]acrylamide.

Geschikte onverzadigde polyesters en polyamiden worden bijvoorbeeld verkregen uit maleïnezuur en diolen of diaminen. Een gedeelte van het maleïnezuur kan worden vervangen door andere dicarbonsuren. Ze kunnen samen met etheensch onverzadigde comonomeren, b.v. styreen, worden toegepast. De polyesters en polyamiden
 15 kunnen ook worden verkregen uit dicarbonsuren en etheensch onverzadigde diolen of diaminen, in het bijzonder uit verbindingen met een betrekkelijk lange keten, die bijvoorbeeld 6 tot 20 koolstofatomen bevatten. Voorbeelden van polyurethanen zijn die welke zijn geconstrueerd uit verzadigde of onverzadigde diisocyanaten en onverzadigde of verzadigde diolen.
 20

Polybutadieen en polyisopreen en copolymeren daarvan zijn bekend. Geschikte comonomeren zijn bijvoorbeeld alkenen, zoals etheen, propeen, buteren, hexeen, (meth)acrylaten, acrylonitril, styreen of vinylchloride. Polymeren met (meth)acrylaatgroepen in de zijketen zijn eveneens bekend. Deze kunnen bijvoorbeeld producten zijn
 25 van de reactie van op novolak gebaseerde epoxyharsen met (meth)acrylzuur, homo- of copolymeren van vinylalcohol of hydroxyalkyl-derivaten daarvan die zijn veresterd met behulp van (meth)acrylzuur, of homo- en copolymeren van (meth)acrylaten die zijn veresterd met behulp van hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

De fotopolymeriseerbare verbindingen kunnen afzonderlijk of in elk gewenst
 30 mengsel worden toegepast. De toepassing van mengsels van polyol(meth)acrylaten heeft de voorkeur.

Het is ook mogelijk bindmiddelen aan de samenstellingen volgens de uitvinding toe te voegen; dit is bijzonder voordelig als de fotopolymeriseerbare verbindingen

vloeibare of viskeuze stoffen zijn. De hoeveelheid bindmiddel kan bijvoorbeeld 5-95 gew.%, bij voorkeur 10-90 gew.% en in het bijzonder 40-90 gew.%, gebaseerd op het totale gehalte vaste stof, bedragen. Het bindmiddel wordt afhankelijk van het toepas-
 5 kelen in waterige of organische oplosmiddelsystemen, hechting aan substraten en gevoeligheid voor zuurstof, gekozen.

Voorbeelden van geschikte bindmiddelen zijn polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 5000-2.000.000, bij voorkeur 10.000-1.000.000. Voorbeelden zijn: homo- en copolymere acrylaten en methacrylaten, b.v. copolymeren van methyl-
 10 methacrylaat/ethylacrylaat/methacrylzuur, poly(alkylmethacrylaten), poly(alkylacrylaten); cellulose-esters en cellulose-ethers, zoals celluloseacetaat, celluloseacetaatbutyraat, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, gecycliseerde rubber, polyethers, zoals polyethyleenoxide, polypropyleenoxide, polytetrahydrofuran; polystyreen, polycarbonaat, polyurethaan, gechloreerde polyalkenen,
 15 polyvinylchloride, copolymeren van vinylchloride/vinylideenchloride, copolymeren van vinylideenchloride met acrylonitril, methylmethacrylaat en vinylacetaat, polyvinylacetaat, copoly(etheen/vinylacetaat), polymeren zoals polycaprolactam en poly(hexamethyleenadipamide) en polyesteren zoals poly(ethyleenglycoltereftalaat) en poly(hexamethyleenglycolsuccinaat).

20 De onverzadigde verbindingen kunnen ook worden toegepast in mengsels met niet-fotopolymeriseerbare filmvormende componenten. Dit kunnen bijvoorbeeld fysisch drogende polymeren of oplossingen daarvan in organische oplosmiddelen, bijvoorbeeld nitrocellulose of celluloseacetobutyraat, zijn. Het kunnen echter ook chemisch of thermisch hardende harsen, bijvoorbeeld polyisocyanaten, polyepoxiden of
 25 melamineharsen, zijn. Het eveneens toepassen van thermisch hardende harsen is van belang voor toepassing in zogenaamde hybridesystemen, die onder invloed van licht worden gepolymeriseerd in een eerste stap en worden verknoopt door een thermische nabehandeling in een tweede stap.

De fotoinitiatoren volgens de uitvinding zijn ook geschikt als initiatoren voor het
 30 harden van oxidatief drogende systemen, welke bijvoorbeeld zijn beschreven in Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf 91976).

Naast de fotoinitiator kunnen de fotopolymeriseerbare mengsels ook verschillende toevoegsels (d) bevatten. Voorbeelden daarvan zijn thermische inhibitoren, die bedoeld zijn om voortijdige polymerisatie te voorkomen, zoals bijvoorbeeld hydrochinon, hydrochinon-derivaten, p-methoxyfenol, β -naftol of sterisch gehinderde fenolen, zoals bijvoorbeeld 2,6-di(tert-butyl)-p-kresol. Voor het vergroten van de stabiliteit bij bewaren in het donker is het bijvoorbeeld mogelijk koperverbindingen, zoals koper-naftenaat, -stearaat of -octoaat, fosforverbindingen, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfine, tributylfosfine, triethylfosfiet, trifenylfosfiet of tribenzylfosfiet, quaternaire ammoniumverbindingen, zoals bijvoorbeeld tetramethylammoniumchloride of trimethylbenzylammoniumchloride, of hydroxylamine-derivaten, zoals bijvoorbeeld N-diethylhydroxylamine, te gebruiken. Teneinde zuurstof uit de atmosfeer uit te sluiten tijdens de polymerisatie is het mogelijk paraffine of overeenkomstige was-achtige stoffen toe te voegen, die vanwege hun gebrek aan oplosbaarheid in de polymeren aan het begin van de polymerisatie naar het oppervlak migreren en een transparante oppervlaktelaag vormen die het binnendringen van lucht voorkomt. Het is ook mogelijk een voor zuurstof impermeabele laag toe te passen. Middelen die beschermen tegen licht die gebruikt kunnen worden zijn UV-absorptiemiddelen, zoals bijvoorbeeld die van het hydroxyfenylbenzotriazool-, hydroxyfenylbenzofenon-, oxaalamide- of hydroxyfenyl-s-triazine-type. De verbindingen kunnen afzonderlijk of als mengsels, met of zonder de toepassing van sterisch gehinderde aminen (HALS), worden toegepast.

Voorbeelden van dergelijke UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht zijn

1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-

(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2. 2-hydroxybenzofenonen, zoals bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- en 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

3. Esters van ongesubstitueerde of gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

4. Acrylaten, zoals bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester en N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

5. Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, het condensatieproduct van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, 1,1'-(1,2-ethaan-diyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat,

bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het
 5 condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N-butyl-
 10 amino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2,4-bis[1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-6-chloor-s-triazine en N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine.

6. Oxaalamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethylloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-digesubstitueerde oxaniliden.

7. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,5-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine en 2-[4-(dodecyl/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

8. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-

di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet en bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

Voorbeelden van UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht die geschikt zijn als component (d) zijn tevens "Krypto-UVA", zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 180548. Het is ook mogelijk latente UV-absorptiemiddelen, zoals bijvoorbeeld door Hida et al. in RadTech Asia 97, 1997, bladzijde 212 zijn beschreven, te gebruiken.

Het is ook mogelijk toevoegsels te gebruiken die gebruikelijk zijn in de stand der techniek, zoals bijvoorbeeld antistatica, egalisatiehulpmiddelen en middelen die de hechting bevorderen.

Om de fotopolymerisatie te versnellen is het mogelijk om, als verdere toevoegsels (d), een groot aantal aminen, zoals bijvoorbeeld triethanolamine, N-methyldiethanolamine, ethyl-p-dimethylaminobenzoaat of Michler's keton, toe te voegen. De werking van de aminen kan worden versterkt door het toevoegen van aromatische ketonen, b.v. van het benzofenon-type. Voorbeelden van aminen die gebruikt kunnen worden als zuurstof-afvangers zijn gesubstitueerde N,N-dialkylanilinen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 339841. Andere versnellers, coinitiatoren en autoxidatoren zijn thiole, thioethers, disulfiden en fosfinen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 438123 en GB 2180358.

Het is ook mogelijk ketenoverdrachtsmiddelen die gebruikelijk zijn in de stand der techniek aan de samenstellingen volgens de uitvinding toe te voegen. Voorbeelden daarvan zijn mercaptanen, aminen en benzothiazolen.

De fotopolymerisatie kan ook worden versneld door de toevoeging van fotosensibiliseermiddelen als verdere toevoegsels (d); deze verschuiven en/of verbreden de spectrale gevoeligheid. Deze zijn, in het bijzonder, aromatische carbonylverbindingen, zoals bijvoorbeeld benzofenon, thioxanthon, in het bijzonder ook isopropylthioxanthon, antrachinon en 3-acylcumarine-derivaten, terfenylen, styrylketonen en 3-(aroyl-methyleen)thiazolinen, kamferchinon, maar ook eosine-, rhodamine- en erytrosine-kleurstoffen.

Als fotosensibiliseermiddelen is het ook mogelijk om bijvoorbeeld de hierboven gegeven aminen in beschouwing te nemen. Verdere voorbeelden van dergelijke fotosensibiliseermiddelen zijn

1. Thioxanthonen

5 thioxanthon, 2-isopropylthioxanthon, 2-chloorthioxanthon, 2-dodecylthioxanthon, 2,4-diethylthioxanthon, 2,4-dimethylthioxanthon, 1-methoxycarbonylthioxanthon, 2-ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-methoxyethoxycarbonyl)thioxanthon, 4-butoxycarbonylthioxanthon, 3-butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-cyaan-3-chloorthioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-chloorthioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-fenylsulfurylthioxanthon, 3,4-di[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]thioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morfolinoethyl)thioxanthon, 2-methyl-6-dimethoxymethylthioxanthon, 2-methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-morfolinomethylthioxanthon, 2-methyl-6-morfolinomethylthioxanthon, N-allylthioxanthon-3,4-dicarboximide, 15 N-octylthioxanthon-3,4-dicarboximide, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)thioxanthon-3,4-dicarboximide, 1-fenoxythioxanthon, 6-ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, thioxanthon-2-polyethyleenglycol-ester, 2-hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloride;

20 2. Benzofenonen

benzofenon, 4-fenylbenzofenon, 4-methoxybenzofenon, 4,4'-dimethoxybenzofenon, 4,4'-dimethylbenzofenon, 4,4'-dichloorbenzofenon, 4,4'-dimethylaminobenzofenon, 4,4'-diethylaminobenzofenon, 4-methylbenzofenon, 2,4,6-trimethylbenzofenon, 4-(4-methylthiofenyl)benzofenon, 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzofenon, methyl-2-benzoylbenzoaat, 25 4-(2-hydroxyethylthio)benzofenon, 4-(4-tolylthio)benzofenon, 4-benzoyl-N,N,N-trimethylbenzeenmethanaminiumchloride, 2-hydroxy-3-(4-benzoylfenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloride-monohydraat, 4-(13-acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)benzofenon, 4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethylbenzeenmethanaminiumchloride;

30 3. 3-acylcumarinen

3-benzoylcumarine, 3-benzoyl-7-methoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-di(propoxy)cumarine, 3-benzoyl-6,8-dichloorcumarine, 3-benzoyl-6-chloorcumarine, 3,3'-carbonylbis[5,7-di(propoxy)cumarine], 3,3'-carbonylbis(7-methoxycumarine), 3,3'-carbonylbis(7-di-

ethylaminocumarine), 3-isobutyroylcumarine, 3-benzoyl-5,7-dimethoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-diethoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-dibutoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)cumarine, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)cumarine, 3-benzoyl-7-dimethylaminocumarine, 3-benzoyl-7-diethylaminocumarine, 3-isobutyroyl-7-dimethylaminocumarine, 5,7-dimethoxy-3-(1-naftoyl)cumarine, 5,7-dimethoxy-3-(1-naftoyl)cumarine, 3-benzoylbenzo[f]cumarine, 7-diethylamino-3-thienoylcumarine, 3-(4-cyaanbenzoyl)-5,7-dimethoxycumarine;

4. 3-(aroylmethyleen)thiazolinen

3-methyl-2-benzoylmethyleen- β -naftothiazoline, 3-methyl-2-benzoylmethyleenbenzothiazoline, 3-ethyl-2-propionylmethyleen- β -naftothiazoline;

5. Andere carbonylverbindingen

acetofenon, 3-methoxyacetofenon, 4-fenylacetofenon, benzil, 2-acetylnaftaleen, 2-naftaldehyd, 9,10-antrachinon, 9-fluorenon, dibenzosuberon, xanthon, 2,5-bis(4-diethylaminobenzylideen)cyclopentanon, α -(para-dimethylaminobenzylideen)ketonen, zoals 2-(4-dimethylaminobenzylideen)indaan-1-on of 3-(4-dimethylaminofenyl)-1-indaan-5-ylpropeenon, 3-fenylthioftaalimide, N-methyl-3,5-di(ethylthio)ftaalimide.

Het hardingsproces kan ook in het bijzonder worden ondersteund door gepigmenteerde samenstellingen (b.v. met titaniumdioxide), tevens door het toevoegen als extra toevoegsel (d) van een verbinding die radicalen vormt onder thermische omstandigheden, bijvoorbeeld een azo-verbinding, zoals 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), een triazeen-, diazosulfide-, pentazadieen- of een peroxy-verbinding, bijvoorbeeld hydroperoxide of peroxycarbonaat, b.v. tert-butylhydroperoxide, zoals bijvoorbeeld is beschreven in EP 245639.

Als verder toevoegsel (d) kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding ook een fotoreproduceerbare kleurstof, bijvoorbeeld xantheen-, benzoxantheen-, benzothioxantheen-, thiazine-, pyronine-, porfyrine- of acridine-kleurstoffen, en/of een door straling splitsbare trihalogeenmethylverbinding omvatten. Overeenkomstige samenstellingen worden bijvoorbeeld in EP 445624 beschreven.

Afhankelijk van de beoogde toepassing zijn verdere gebruikelijke toevoegsels (d) optische bleekmiddelen, vulstoffen, pigmenten, zowel witte als gekleurde pigmenten, kleurstoffen, antistatica, bevochtigingsmiddelen of egalisatiehulpstoffen.

Voor het harden van dikke en gepigmenteerde bekledingen is de toevoeging van glazen microbolletjes of verpulverde glasvezels, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 5013768, geschikt.

De formuleringen kunnen tevens kleurstoffen en/of witte of gekleurde pigmenten
5 omvatten. Afhankelijk van de beoogde toepassing is het mogelijk om zowel anorgani-
sche als organische pigmenten te gebruiken. Dergelijke toevoegsels zijn bekend bij een
deskundige en voorbeelden zijn titaniumdioxide-pigmenten, b.v. van het rutiel- of ana-
taas-type, roet, zinkoxide, zoals zink-wit, ijzeroxiden, zoals ijzeroxide-geel, ijzeroxide-
rood, chroom-geel, chroom-groen, nikkeltitanium-geel, ultramarijnblauw, kobalt-
10 blauw, bismutvanadaat, cadmium-geel of cadmium-rood. Voorbeelden van organische
pigmenten zijn mono- of bisazo-pigmenten, en metaalcomplexen daarvan, ftalocyani-
ne-pigmenten, polycyclische pigmenten, bijvoorbeeld peryleen-, antrachinon-, thio-
indigo-, chinacridon- of trifenylmethaan-pigmenten, en diketopyrrolopyrrool-, isoindo-
linon-, b.v. tetrachloorisoindolinon-, isoindoline-, dioxazine-, benzimidazolon- en
15 chinofalon-pigmenten. De pigmenten kunnen afzonderlijk of anders als mengsels wor-
den toegepast in de formuleringen.

Afhankelijk van de beoogde toepassing worden de pigmenten in hoeveelheden die ge-
bruikelijk zijn in de stand der techniek, bijvoorbeeld in een verhouding van 0,1 tot 60
gew.%, 0,1 tot 30 gew.% of 10 tot 30 gew.%, gebaseerd op de totale samenstelling, aan
20 de formuleringen toegevoegd.

De formuleringen kunnen bijvoorbeeld ook organische kleurstoffen uit zeer ver-
schillende klassen omvatten. Voorbeelden zijn azo-kleurstoffen, methine-kleurstoffen,
antrachinon-kleurstoffen of metaalcomplex-kleurstoffen. Gebruikelijke concentraties
zijn bijvoorbeeld 0,1 tot 20%, in het bijzonder 1 tot 5%, gebaseerd op de totale samen-
25 stellingen.

Afhankelijk van de toegepaste formulering kunnen verbindingen tevens de zuren
neutraliseren, waarbij in het bijzonder aminen als stabilisatoren worden gebruikt. Ge-
schikte systemen worden bijvoorbeeld beschreven in JP-A-11-199610. Voorbeelden
zijn pyridine en derivaten daarvan, N-alkylanilinen of N,N-dialkylanilinen, pyrazine-
30 derivaten, pyrrool-derivaten, enz.

De keuze van de toevoegsels hangt af van het desbetreffende toepassingsgebied
en de voor dat gebied gewenste eigenschappen. De hierboven beschreven toevoegsels

(d) zijn gebruikelijk in de stand der techniek en worden dienovereenkomstig toegepast in hoeveelheden die gebruikelijk zijn in de stand der techniek.

De uitvinding verschaft tevens samenstellingen die, als component (a), ten minste een ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbinding omvatten die geëmulgeerd of
5 opgelost is in water.

Dergelijke onder invloed van straling hardende waterige prepolymer-dispersies zijn in veel variaties in de handel verkrijgbaar. Dit betekent een dispersie van water en ten minste een prepolymer daarin gedispergeerd. De concentratie van water in deze systemen bedraagt bijvoorbeeld 2 tot 80 gew.%, in het bijzonder 30 tot 60 gew.%. De onder
10 der invloed van straling hardende prepolymeren of prepolymer-mengsels zijn bijvoorbeeld aanwezig in concentraties van 95 tot 20 gew.%, in het bijzonder 70 tot 40 gew.%. In deze samenstellingen is het totale percentage van water en prepolymeren in ieder geval 100, waarbij de hulpstoffen en toevoegsels afhankelijk van de beoogde toepassing in verschillende hoeveelheden worden toegevoegd.

15 De onder invloed van straling hardende, filmvormende prepolymeren die zijn gedispergeerd, en vaak ook opgelost, in water zijn mono- of polyfunctionele ethenisch onverzadigde prepolymeren die geïnitieerd kunnen worden door vrije radicalen en zijn als zodanig bekend voor waterige prepolymer-dispersies, die bijvoorbeeld een gehalte van 0,01 tot 1,0 mol per 100 g prepolymer met polymeriseerbare dubbele bindingen en
20 tevens een gemiddeld molecuulgewicht van bijvoorbeeld ten minste 400, in het bijzonder 500 tot 10.000, hebben. Afhankelijk van de beoogde toepassing zijn echter ook prepolymeren met hogere molecuulgewichten geschikt.

Polyesters met polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen en met een zuurgetal van hooguit 10, polyethers met polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen, hydroxyl bevattende producten van de reactie van een polyepoxide met ten minste twee epoxidegroepen per molecule met ten minste een α,β -ethenisch onverzadigd carbonzuur, polyurethaan(meth)acrylaten en acrylcopolymeren met α,β -ethenisch onverzadigde acrylres-
25 ten, zoals zijn beschreven in EP 12339. Mengsels van deze prepolymeren kunnen eveneens worden toegepast. Eveneens geschikt zijn de polymeriseerbare prepolymeren die
30 zijn beschreven in EP 33896, welke thioether-adducten zijn van polymeriseerbare prepolymeren met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600, een carboxylgroep-gehalte van 0,2 tot 15% en een gehalte van 0,01 tot 0,8 mol aan polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen per 100 g prepolymer. Andere geschikte waterige dispersies

op basis van specifieke (meth)acrylalkylester-polymeren worden beschreven in EP 41125 en geschikte in water dispergeerbare, onder invloed van straling hardende pre-polymeren van urethaanacrylaten kunnen worden gevonden in DE 2936039.

Als verdere toevoegsels kunnen deze onder invloed van straling hardende, waterige prepolymeerdispersies tevens de hierboven beschreven extra toevoegsels (d) omvatten, d.w.z. bijvoorbeeld dispergeerhulpstoffen, emulgatoren, antioxidantia, stabilisatoren tegen licht, kleurstoffen, pigmenten, vulstoffen, b.v. talk, gips, siliciumdioxide, rutiel, roet, zinkoxide, ijzeroxiden, middelen die de reactie versnellen, egalisatiemiddelen, smeermiddelen, bevochtigingsmiddelen, verdikkingsmiddelen, matteringsmiddelen, schuimwerende middelen en andere hulpstoffen die gebruikelijk zijn bij de op-
 10 pervlaktebekledingstechnologie. Geschikte dispergeerhulpstoffen zijn in water oplosbare organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht en met polaire groepen, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidon of cellulose-ethers. Emulgatoren die gebruikt kunnen worden zijn niet-ionische, en, indien geschikt, teven ioni-
 15 sche, emulgatoren.

De fotoinitiatoren met de formule II of III volgens de uitvinding kunnen ook als zodanig in waterige oplossingen worden gedispergeerd en in deze gedispergeerde vorm aan de te harden mengsels worden toegevoegd. Behandeld met geschikte niet-ionische of, indien geschikt, ook ionische emulgatoren kunnen de verbindingen met de formule
 20 II of III volgens de uitvinding worden opgenomen door mengen en b.v. binden in water. Dit geeft stabiele emulsies die als zodanig als fotoinitiatoren gebruikt kunnen worden, in het bijzonder voor waterige, onder invloed van licht hardende mengsels zoals hierboven beschreven.

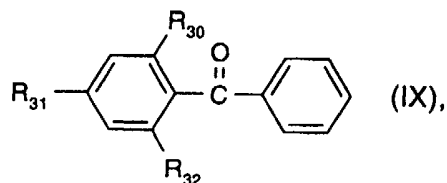
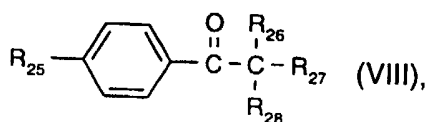
In bepaalde gevallen kan het voordelig zijn mengsels van twee of meer van de
 25 fotoinitiatoren volgens de uitvinding te gebruiken. Het is natuurlijk ook mogelijk mengsels met bekende fotoinitiatoren, b.v. mengsels met kamferchinon, benzofenon, benzofenon-derivaten, acetofenon, acetofenon-derivaten, bijvoorbeeld α -hydroxycycloalkylfenylketonen of 2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon, dialkoxyacetofenonen, α -hydroxy- of α -aminoacetofenonen, bijvoorbeeld 4-methylthiobenzoyl-1-methyl-
 30 1-morfolino-ethaan, 4-morfolinobenzoyl-1-benzyl-1-dimethylaminopropaan, 4-aroyl-1,3-dioxolanen, benzoïnealkylethers en benzilketalen, bijvoorbeeld benzildimethylketal, fenylglyoxalaten en derivaten daarvan, dimere fenylglyoxalaten, peresters, b.v. benzofenontetracarbonsuurperesters, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 126541,

monoacylfosfine-oxiden, bijvoorbeeld (2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine-oxide, bis-acylfosfine-oxiden, bijvoorbeeld bis(2,6-dimethoxybenzoyl)(2,4,4-trimethylpent-1-yl)-fosfine-oxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine-oxide of bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)(2,4-dipentoxifenyl)fosfine-oxide, trisacylfosfine-oxiden, halogeenmethyltriazinen, b.v. 2-[2-(4-methoxyfebyl)vinyl]-4,6-bistrichloormethyl-[1,3,5]triazine, 2-(4-methoxyfenyl)-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]triazine, 2-(3,4-dimethoxyfenyl)-4,6-bistrichloormethyl-[1,3,5]triazine, 2-methyl-4,6-bistrichloormethyl-[1,3,5]triazine, hexa-arylbisimidazool/coinitiatorsystemen, b.v. ortho-chloorhexafenylbisimidazool in combinatie met 2- mercaptobenzothiazool; ferroceniumverbindingen of titanocenen, bijvoorbeeld dicyclopentadienylbis(2,6-difluor-3-pyrrolofenyl)titanium, te gebruiken. Cointiatoren die ook gebruikt kunnen worden zijn boraatverbindingen.

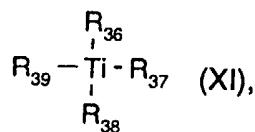
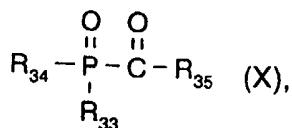
In het geval van de toepassing van de fotoinitiatoren volgens de uitvinding in hybride-systemen bedoelt men in dit verband dus mengsels van door vrije radicalen en kationisch hardende systemen, en worden naast de hardingsmiddelen met vrije radicalen volgens de uitvinding kationische fotoinitiatoren, bijvoorbeeld benzoylperoxide (andere geschikte peroxiden worden beschreven in US 4950581, kolom 19, regels 17-25), aromatische sulfonium-, fosfonium- of jodoniumzouten, zoals bijvoorbeeld beschreven in US 4950581, kolom 18, regel 60 tot kolom 19, regel 10, of cyclopentadienylareen-ijzer(II)-complexzouten, b.v. $(\eta^6\text{-isopropylbenzeen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ijzer(II)-hexafluorfosfaat}$, toegepast.

De uitvinding verschaft tevens samenstellingen waarbij de extra fotoinitiatoren (c) verbindingen zijn met de formule VIII, IX, X, XI of mengsels daarvan

25



30



waarbij

R₂₅ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₂₉, morfolino, SCH₃,

5 een groep $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ of een groep $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\right]_n-\text{G}_2$ is;
n een waarde van 2 tot 10 heeft;

G₁ en G₂ onafhankelijk van elkaar eindgroepen van de polymeereenheid, in het bijzonder waterstof of CH₃, zijn;

10 R₂₆ hydroxyl, C₁-C₁₆ alkoxy, morfolino, dimethylamino of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl is;

R₂₇ en R₂₈ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₆ alkyl, fenyl, benzyl, C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl zijn; of R₂₇ en R₂₈ samen met het koolstofatoom waaraan ze gebonden zijn een cyclohexylring vormen;
m een getal van 1-20 is;

15 waarbij R₂₆, R₂₇ en R₂₈ niet alle tegelijkertijd C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl zijn en

R₂₉ waterstof, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ of $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ is;

20 R₃₀ en R₃₂ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl zijn;

R₃₁ waterstof, methyl of fenylthio is, waarbij de fenylring van de fenylthioest ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₄ alkyl op de 4-, 2-, 2,4- of 2,4,6-plaats;

R₃₃ en R₃₄ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl, naftyl of bifenyl zijn, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met

25 halogeen, C₁-C₁₂ alkyl en/of C₁-C₁₂ alkoxy, of R₃₃ een S of N bevattende 5 of 6 leden

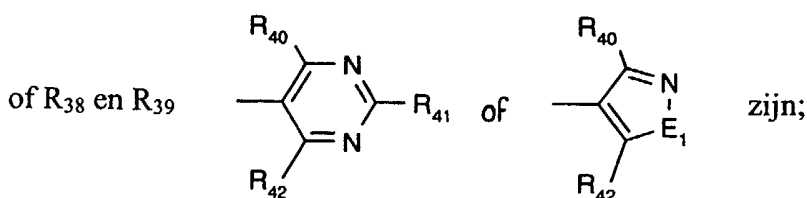
tellende heterocyclische ring is, of $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{35}$ zijn;

30 R₃₅ cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl, naftyl of bifenyl is, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy, of R₃₅ een S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is;

R_{36} en R_{37} onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd cyclopentadienyl zijn of cyclopentadienyl zijn dat een, twee of drie keer is gesubstitueerd met C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy, cyclopentyl, cyclohexyl of halogeen; en

R_{38} en R_{39} onafhankelijk van elkaar fenyl zijn dat op ten minste een van de twee ortho-plaatsen ten opzichte van de titaan-koolstof-binding gesubstitueerd is met fluoratomen of CF_3 , en die aan de aromatische ring, als verdere substituenten, ongesubstitueerd pyrrolinyl of pyrrolinyl dat is gesubstitueerd met een of twee C_1 - C_{12} alkyl, di(C_1 - C_{12} alkyl)aminomethyl, morfolinomethyl, C_2 - C_4 alkenyl, methoxymethyl, ethoxymethyl, trimethylsilyl, formyl, methoxy of fenyl; of polyoxa-alkyl kan bevatten,

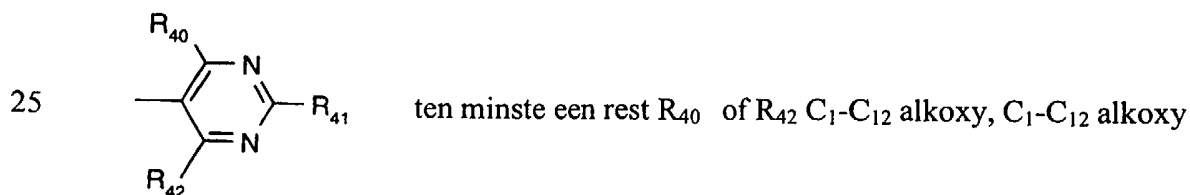
10



15

R_{40} , R_{41} en R_{42} onafhankelijk van elkaar waterstof, halogeen, C_2 - C_{12} alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxy dat is onderbroken door een tot vier O-atomen, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, fenoxo, benzyloxy, ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met C_1 - C_4 alkoxy, halogeen, fenylthio of C_1 - C_4 alkylthio; of bifenyl zijn, waarbij R_{40} en R_{42} niet beide tegelijkertijd waterstof zijn en in de rest

20



30 dat is onderbroken door een tot vier O-atomen, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, fenoxo of benzyloxy is;

E_1 O, S of NR_{43} is; en

R_{43} C_1 - C_8 alkyl, fenyl of cyclohexyl is.

R_{25} als C_1 - C_{18} alkyl kan dezelfde betekenissen hebben zoals beschreven voor de verbindingen met de formule I, II of III. Tevens kunnen R_{27} en R_{28} als C_1 - C_6 alkyl en R_{26} als C_1 - C_4 alkyl dezelfde betekenissen hebben zoals hierboven beschreven, tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen.

5 C_1 - C_{18} alkoxy is bijvoorbeeld vertakt of onvertakt alkoxy, bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, 2,4,4-trimethylpent-1-yloxy, 2-ethylhexyloxy, nonyl-oxy, decyloxy, dodecyloxy of octadecyloxy.

C_2 - C_{12} alkoxy heeft de hierboven gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende
10 aantal koolstofatomen.

C_1 - C_{16} alkoxy heeft de hierboven gegeven betekenissen tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen en decyloxy, methoxy en ethoxy, in het bijzonder methoxy en ethoxy hebben de voorkeur.

De rest $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1$ - C_{16} alkyl staat voor 1 tot 20 opeenvolgende ethyleen-
15 oxide-eenheden waarvan de keten eindigt met C_1 - C_{16} alkyl. Bij voorkeur is m 1 tot 10, b.v. 1 tot 8, in het bijzonder 1 tot 6. Bij voorkeur wordt de keten van ethyleenoxide-eenheden beëindigd met C_1 - C_{10} alkyl, b.v. C_1 - C_8 alkyl, in het bijzonder met C_1 - C_4 alkyl.

R_{31} als een gesubstitueerde fenylthio-ring is bij voorkeur p-tolylthio.

20 R_{33} en R_{34} als C_1 - C_{20} alkyl zijn lineair of vertakt en zijn bijvoorbeeld C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_6 alkyl of C_1 - C_4 alkyl. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 1,4,4-trimethyl-pentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl of icosyl. R_{33} als alkyl is bij voorkeur C_1 -
25 C_8 alkyl.

R_{33} , R_{34} en R_{35} als gesubstitueerd fenyl zijn enkelvoudig tot vijfvoudig gesubsti-
tueerd, b.v. enkelvoudig, tweevoudig of drievoudig gesubstitueerd, in het bijzonder
drievoudig of tweevoudig gesubstitueerd, aan de fenylring. Gesubstitueerd fenyl, naftyl
of bifenyl zijn b.v. gesubstitueerd met lineair of vertakt C_1 - C_4 alkyl, zoals methyl,
30 ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl of tert-butyl, of met lineair of
vertakt C_1 - C_4 alkoxy, zoals methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, iso-
butoxy, sec-butoxy of tert-butoxy, bij voorkeur met methyl of methoxy.

Als R_{33} , R_{34} en R_{35} een S of n bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring zijn, zijn ze bijvoorbeeld thienyl, pyrrolyl of pyridyl.

In de uitdrukking $\text{di}(C_1-C_{12} \text{ alkyl})\text{aminomethyl}$ heeft C_1-C_{12} alkyl dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven.

- 5 C_2-C_{12} alkenyl is lineair of vertakt, kan enkelvoudig of meervoudig onverzadigd zijn en is bijvoorbeeld allyl, methallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 1-hexenyl of 1-octenyl, in het bijzonder allyl.

C_1-C_4 alkylthio is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld methylthio, ethylthio, n-propylthio, isopropylthio, n-butylthio, isobutylthio, sec-butylthio of tert-butylthio, bij voorkeur methylthio.

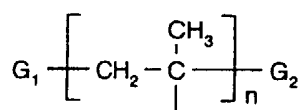
C_2-C_4 alkenyl is bijvoorbeeld allyl, methallyl, 1-butenyl of 2-butenyl.

Halogeen is fluor, chloor, broom en jood, bij voorkeur fluor, chloor en broom.

- De uitdrukking polyoxa-alkyl omvat C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door 1 tot 9 O-atomen en staat bijvoorbeeld voor structuureenheden zoals $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-}$,
 15 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{-}$, waarbij $y = 1-9$, $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$.

De voorkeur wordt gegeven aan samenstellingen, waarbij

- 20 R_{25} waterstof, $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_{29}$, morfolino, SCH_3 , een groep $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-}$ of een groep



- 25 is;

R_{26} hydroxyl, C_1-C_{16} alkoxy, morfolino of dimethylamino is;

R_{27} en R_{28} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl, fenyl, benzyl of C_1-C_{16} alkoxy zijn of R_{27} en R_{28} samen met het koolstofatoom waaraan ze gebonden zijn een cyclohexylring vormen;

- 30

R_{29} waterstof of $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH=CH}_2$ is;

R_{30} , R_{31} en R_{32} waterstof zijn;

R_{33} C_1 - C_{12} alkyl, ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met C_1 - C_{12} alkyl en/of C_1 - C_{12} alkoxy is;

5 R_{34} $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array} R_{35}$ is; en

R_{35} fenyl is dat gesubstitueerd is met C_1 - C_4 alkyl en/of C_1 - C_4 alkoxy.

Voorkeursverbindingen met de formules VIII, IX, X en XI zijn α -hydroxycyclohexylfenylketon of 2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon, (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfolino-ethaan, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropaan,
10 benzildimethylketal, (2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine-oxide, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)(2,4,4-trimethylpent-1-yl)fosfine-oxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine-oxide of bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)(2,4-dipentoxifyenyl)fosfine-oxide en dicyclopentadienylbis(2,6-difluor-3-pyrrolo)titanium.

Ook hebben samenstellingen de voorkeur waarbij in de formule VIII R_{27} en R_{28}
15 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, of samen met het koolstofatoom waaraan ze gebonden zijn een cyclohexylring vormen, en R_{26} hydroxyl is.

Het gehalte van de verbindingen met de formule II en/of III (fotoinitiatorcomponent (b)) in het mengsel met verbindingen met de formules VIII, IX, X en/of XI (= fotoinitiatorcomponent (c)) bedraagt 5 tot 99%, b.v. 20-80%, bij voorkeur 25 tot 75%.

20 Ook belangrijk zijn samenstellingen waarbij, in de verbindingen met de formule VIII, R_{27} en R_{28} hetzelfde zijn en methylzijn, en R_{26} hydroxyl of isopropoxy is.

Eveneens de voorkeur hebben samenstellingen die verbindingen met de formule II en/of III en verbindingen met de formule X omvatten, waarbij

R_{33} ongesubstitueerd of enkelvoudig tot drievoudig met C_1 - C_{12} alkyl en/of C_1 - C_{12} al-
25 koxy gesubstitueerd fenyl of C_1 - C_{12} alkyl is;

R_{34} de groep $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array} R_{35}$ of fenyl is; en

R_{35} fenyl is dat een tot drie keer gesubstitueerd is met C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkoxy.

30 Van bijzonder belang zijn samenstellingen zoals hierboven beschreven, die foto-initiatormengsels met de formules II, III, VIII, IX, X en/of XI omvatten en die vloeibaar zijn bij kamertemperatuur.

De bereiding van de verbindingen met de formules VIII, IX, X en XI is in het algemeen bekend bij een deskundige en enkele van de verbindingen zijn in de handel verkrijgbaar. De bereiding van oligomere verbindingen met de formule VIII wordt bijvoorbeeld beschreven in EP 161463. Een beschrijving van de bereiding van verbindingen met de fomule IX kan bijvoorbeeld worden gevonden in EP 209831. De bereiding van verbindingen met de formule X wordt bijvoorbeeld beschreven in EP 7508, EP 184095 en GB 2259704. De bereiding van verbindingen met de formule XI wordt bijvoorbeeld beschreven in EP 318894, EP 318893 en EP 565488.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen omvatten de fotoinitiator met voordeel in een hoeveelheid van 0,05 tot 20 gew.%, b.v. 0,05 tot 15 gew.%, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.%, gebaseerd op de samenstelling. De vermelde hoeveelheid fotoinitiator is gebaseerd op het totaal van alle toegevoegde fotoinitiatoren als mengsels daarvan worden toegepast, d.w.z. zowel op de fotoinitiator (b) als op de fotoinitiatoren (b) + (c).

Verbindingen volgens de uitvinding waarbij Z_1 of Z_2 siloxaan bevattende resten zijn, zijn bijzonder geschikt als fotoinitiatoren voor oppervlaktebekledingen, in het bijzonder autolak. Deze fotoinitiatoren zijn niet zo homogeen mogelijk in de te harden formulering verdeeld, maar op beoogde wijze aan het oppervlak van de te harden bekleden verrijkt, d.w.z. dat een gerichte oriëntatie van de initiator naar het oppervlak van de formulering plaatsvindt.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen kunnen worden gebruikt voor verschillende doeleinden, zoals bijvoorbeeld als drukinkten, zoals zeefdrukinkten, flexografie-drukinkten en offsetdrukinkten, als blanke lakken, als kleurlakken, als witte lakken, b.v. voor hout of metaal, als poederlakken, als verven, onder andere voor papier, water, metaal of kunststof, als onder invloed van daglicht hardende lakken voor het markeren van gebouwen en wegen, voor fotografische reproductieprocessen, voor holografische registratiematerialen, voor beeldregistratieprocessen of voor de productie van drukplaten die ontwikkeld kunnen worden met behulp van organische oplosmiddelen of waterig-alkalische media, voor de productie van maskers voor zeefdrukken, als dentale vulmaterialen, als hechtmiddelen, als voor druk gevoelige hechtmiddelen, als lamineerharsen, als fotoresists, b.v. galvanoresists, ets- of permanente resists, zowel vloeibare als droge films, als onder invloed van licht structureerbare diëlectrica en als soldeerstopmaskers voor elektronische schakelingen, als resists voor de vervaardiging van kleurfilters voor elk type zeef of voor het produceren van structuren bij het productieproces

van plasma-displays en elektroluminescentie-displays, voor de productie van optische schakelaars, optische roosters (interferentieroosters), voor de vervaardiging van driedimensionele voorwerpen door harden van de massa (onder invloed van UV harden in transparante mallen) of volgens het stereolitografieproces, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 4575330, voor de bereiding van composietmaterialen (b.v. styrenische polyesters die glasvezels en/of andere vezels en andere hulpstoffen kunnen bevatten) en andere uit dikke lagen bestaande materialen, voor het bekleden of afdichten van elektronische componenten of als bekledingen voor optische vezels. De samenstellingen zijn ook geschikt voor de vervaardiging van optische lenzen, b.v. contactlenzen en Fresnel-lenzen, en voor de vervaardiging van medische instrumenten, hulpmiddelen of implantaten.

De samenstellingen zijn ook geschikt voor de bereiding van gels met thermotrope eigenschappen. Dergelijke gels worden bijvoorbeeld in DE 19700064 en EP 678534 beschreven.

Verder kunnen de samenstellingen worden toegepast in droge-film-verf, zoals bijvoorbeeld is beschreven in Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 of Plastics World, deel 54, nr. 7, bladzijde 48(5).

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt als initiatoren voor emulsie-, parel- of suspensiepolymerisaties of als initiatoren van een polymerisatie voor het fixeren van geordende toestanden van vloeibaar-kristallijne monomeren of oligomeren, of als initiatoren voor het fixeren van kleurstoffen op organische materialen.

Bij oppervlaktebekledingen worden vaak mengsels van een prepolymeer met meervoudig onverzadigde monomeren gebruikt, die ook een enkelvoudig onverzadigd monomeer bevatten. Het prepolymeer is hier in hoofdzaak verantwoordelijk voor de eigenschappen van de bekledingsfilm en variatie daarvan stelt een deskundige in staat de eigenschappen van de geharde film te beïnvloeden. Het meervoudig onverzadigde monomeer is werkzaam als verknopingsmiddel dat de verknopingsfilm onoplosbaar maakt. Het enkelvoudig onverzadigde monomeer is werkzaam als reactief verdunningsmiddel, met behulp waarvan de viscositeit wordt verlaagd zonder dat een oplosmiddel gebruikt moet worden.

Onverzadigde polyesterharsen worden meestal, samen met een enkelvoudig onverzadigd monomeer, bij voorkeur styreen, in twee-component-systemen gebruikt.

Voor fotoresists worden vaak specifieke een-component-systemen, bijvoorbeeld poly-maleïmiden, polychalconen of polyimiden, zoals zijn beschreven in DE 2308830, gebruikt.

De verbindingen volgens de uitvinding en mengsels daarvan kunnen ook worden
5 gebruikt als fotoinitiatoren met vrije radicalen of fotoinitiërende systemen voor onder invloed van straling hardende poederlakken. De poederlakken kunnen zijn gebaseerd op vaste harsen en monomeren die reactieve dubbele bindingen bevatten, bijvoorbeeld maleaten, vinylethers, acrylaten, acrylamiden en mengsels daarvan. Een met vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlak kan worden geformuleerd door het
10 mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste acrylamiden (b.v. methylmethacrylamideglycolaat) en met een fotoinitiator met vrije radicalen volgens de uitvinding, zoals bijvoorbeeld is beschreven in de publicatie "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 door M. Wittig en Th. Gohmann. Op overeenkomstige wijze kunnen met vrije radicalen, onder invloed van UV hardende
15 poederlakken worden geformuleerd door het mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste acrylaten, methacrylaten of vinylethers en met een fotoinitiator (of mengsel van fotoinitiatoren) volgens de uitvinding. De poederlakken kunnen ook bindmiddelen omvatten, zoals bijvoorbeeld is beschreven in DE 4228514 en EP 636669. De onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen ook witte of gekleurde pigmenten om-
20 vatten. Aldus kan bijvoorbeeld bij voorkeur rutiel titaandioxide in concentraties tot 50 gew.% worden gebruikt teneinde een geharde poederlak met een goede dekking te verkrijgen. De werkwijze omvat gewoonlijk het elektrostatisch of tribostatisch sproeien van het poeder op het substraat, bijvoorbeeld metaal of hout, het smelten van het poeder door verhitten en, nadat een gladde film is gevormd, het onder invloed van straling
25 harden van de bekleding met ultraviolet en/of zichtbaar licht, b.v. onder toepassing van kwiklampen van gemiddelde druk, metaalhalogenidelampen of xenonlampen. Een bijzonder voordeel van de onder invloed van straling hardende poederlakken in vergelijking met hun thermisch hardende tegenhangers is dat de vloeitijd na het smelten van de poederdeeltjes naar wens verlengd kan worden teneinde de vorming van een gladde
30 hoogglansbekleding te waarborgen. In tegenstelling tot themisch hardende systemen kunnen onder invloed van straling hardende poederlakken worden geformuleerd zonder het gewenste effect van een verkorting van hun levensduur, zodat ze bij betrekkelijk

lage temperaturen smelten. Derhalve zijn ze ook geschikt als bekledingen voor voor
warmte gevoelige substraten, bijvoorbeeld hout of kunststoffen.

Naast de fotoinitiatoren volgens de uitvinding kunnen de poederlakformuleringen te-
vens UV-absorptiemiddelen omvatten. Geschikte voorbeelden zijn hierboven bij de
5 punten 1-8 vermeld.

De onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding zijn
bijvoorbeeld geschikt als bekledingsmaterialen voor allerlei soorten substraten, b.v.
hout, textiel, papier, keramiek, glas, kunststoffen zoals polyesters, polyethyleenterefta-
laat, polyalkenen of celluloseacetaat, in het bijzonder in de vorm van films, en tevens
10 metalen zoals Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg of Ca en GaAs, Si of SiO₂, waarop een bescher-
mende bekleding of, bijvoorbeeld door beeldgewijze belichting, een beeld dient te wor-
den aangebracht.

De substraten kunnen worden bekleed door het aanbrengen van een vloeibare
samenstelling, een oplossing of suspensie op het substraat. De keuze van het oplosmid-
15 del en de concentratie zijn in hoofdzaak afhankelijk van het soort samenstelling en van
de bekledingswerkwijze. Het oplosmiddel dient inert te zijn, d.w.z. het mag geen che-
mische reactie aangaan met de componenten en moet weer verwijderd kunnen worden
na de bekledingswerkwijze, tijdens het droogproces. Voorbeelden van geschikte op-
losmiddelen zijn ketonen, ethers en esters, zoals methylethylketon, isobutylmethyl-
20 keton, cyclopentanon, cyclohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxaan, tetrahydrofuran, 2-
methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethaan,
ethylacetaat, n-butylacetaat en ethyl-3-ethoxypropionaat.

De formulering wordt onder toepassing van bekende bekledingsprocessen op een sub-
straat aangebracht, b.v. door spinbekleden, onderdompelbekleden, bekleden met een
25 strijkmes, gordijnbekleden, strijken, sproeien, in het bijzonder bijvoorbeeld door elek-
trostatisch sproeien en bekleden met een omkeerwals, en door elektrostatische deposi-
tie. Het is ook mogelijk de voor licht gevoelige laag op een tijdelijke, flexibele drager
aan te brengen en vervolgens het uiteindelijke substraat, b.v. een met koper gelami-
neerde schakelplaat, te bekleden door middel van laagoverdracht via lamineren.

30 De aangebrachte hoeveelheid (laagdikte) en het soort substraat (drager van d
laag) zijn afhankelijk van het gewenste toepassingsgebied. De geschikte laagdiktes
voor de respectievelijke toepassingsgebieden, d.w.z. op fotoresist-gebied, drukinkt-ge-
bied of verf-gebied, zijn bekend bij een deskundige. Afhankelijk van het toepassings-

gebied omvat het traject van de laagdikte in het algemeen waarden van ongeveer 0,1 μm tot meer dan 10 mm.

De voor straling gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding worden bijvoorbeeld gebruikt als negatieve resists de een zeer grote gevoeligheid voor licht hebben en die zonder opzwellen in een waterig-alkalisch medium ontwikkeld kunnen worden. Ze zijn geschikt als fotoresists voor elektronica, zoals galvanoresists, etsresists, zowel in vloeibare als tevens droge films, soldeerstopresists, als resists voor de productie van kleurfilters voor elk gewenst type zeef, of voor de vorming van structuren bij het productieproces van plasmadisplays en elektroluminescentie-displays, voor de productie van drukplaten, bijvoorbeeld offsetdrukplaten, voor de productie van drukvormen voor typografisch drukken, planografisch drukken, intaglio-drukken, flexografisch drukken of zeefdrukvormen, de productie van reliëfcopieën, b.v. voor de productie van teksten in braille, voor de productie van postzegels, voor toepassing bij vormgevings-etsen of toepassing als microresists bij de productie van geïntegreerde schakelingen. De samenstellingen kunnen ook worden gebruikt als onder invloed van licht structureerbare diëlektrica, voor het inkapselen van materialen of als isolatiebekleding voor de productie van computerchips, gedrukte schakelingen en andere elektrische of elektronische componenten. De mogelijke dragers van de laag en de verwerkingsomstandigheden van de beklede substraten zijn dienovereenkomstig gevarieerd.

De verbindingen volgens de uitvinding worden tevens gebruikt voor de productie van uit een laag of meerdere lagen bestaande materialen voor het opnemen van beeld of het dupliceren van beeld (copieën, reprografie), die uit een of meerdere kleuren kunnen bestaan. Verder kunnen deze materialen ook worden gebruikt als kleurtestsystemen. Bij deze technologie is het ook mogelijk formuleringen te gebruiken die microcapsules bevatten en, voor het genereren van het beeld, kan stroomafwaarts van de belichtingsstap een thermische stap volgen. Dergelijke systemen en technologieën en de toepassingen daarvan worden bijvoorbeeld beschreven in US 5376459.

Voor het optekenen van fotografische informatie worden bijvoorbeeld films gebruikt die zijn gemaakt van polyester, celluloseacetaat of met kunststof bekleed papier, en voor offsetdrukvormen wordt bijvoorbeeld speciaal behandeld aluminium gebruikt, voor de productie van gedrukte schakelingen worden bijvoorbeeld laminaten met een koperoppervlak gebruikt en voor de productie van geïntegreerde schakelingen worden siliciumschijfjes gebruikt. De gebruikelijke diktes voor fotografische materialen en

offsetdrukvormen zijn in het algemeen ongeveer 0,5 μm tot 10 μm en voor gedrukte schakelingen 1,0 μm tot ongeveer 100 μm .

Nadat de substraten zijn bekleed wordt het oplosmiddel gewoonlijk verwijderd door drogen, waarbij een laag van de fotoresist op de drager achterblijft.

5 De uitdrukking "beeldgewijze" belichting omvat zowel belichting via een fotomasker dat een vooraf bepaald patroon bevat, bijvoorbeeld een diapositief, belichting door een laserstraal die wordt bewogen, bijvoorbeeld onder controle van een computer, over het oppervlak van het beklede substraat, waarbij een beeld wordt gegenereerd, als bestraling met door een computer gecontroleerde elektronenstralen. Het is ook mogelijk
10 maskers van vloeibare kristallen te gebruiken die pixel voor pixel gecontroleerd kunnen worden teneinde digitale beelden te genereren, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven door A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, blz. 275-281 en door K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, blz. 34-37.

15 Geconjugeerde polymeren, bijvoorbeeld polyanilinen, kunnen door dotering met protonen van een halfgeleidende toestand in een geleidende toestand worden omgezet. De fotoinitiatoren volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor de beeldgewijze belichting van polymeriseerbare samenstellingen die dergelijke polymeren bevatten teneinde geleidende structuren (in de bestraalde gebieden) te vormen die zijn
20 ingebed in het isolatiemateriaal (onbelichte gebieden). Dergelijke materialen kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt als bedradings- of verbindingscomponenten voor de productie van elektrische of elektronische componenten.

Na de beeldgewijze belichting van het materiaal en vóór het ontwikkelen kan het voordelig zijn gedurende een betrekkelijk korte periode een thermische behandeling uit
25 te voeren. Hierbij worden alleen de belichte gedeelten thermisch gehard. De toegepaste temperaturen bedragen in het algemeen 50-150°C, bij voorkeur 80-130°C; de duur van de thermische behandeling bedraagt gewoonlijk 0,25 tot 10 minuten.

Verder kan de onder invloed van licht hardende samenstelling worden toegepast bij een werkwijze voor de productie van drukk vormen of fotoresists, zoals bijvoorbeeld
30 is beschreven in DE 4013358. Hierbij wordt de samenstelling, vóór, gelijktijdig met of na de beeldgewijze bestraling, zonder masker kort blootgesteld aan zichtbaar licht met een golflengte van ten minste 400 nm. Na de belichting en de eventuele thermische

behandeling worden de onbelichte gebieden op bekende wijze met behulp van een ontwikkelaar verwijderd.

Zoals reeds is vermeld kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding met waterig-alkalische media worden ontwikkeld. Geschikte waterig-alkalische ontwikkelaar-oplos-
 5 singen zijn in het bijzonder waterige oplossingen van tetra-alkylammoniumhydroxiden of van alkalimetaalsilicaten, -fosfaten, -hydroxiden en -carbonaten. Aan deze oplossingen kunnen betrekkelijk kleine hoeveelheden bevochtigingsmiddelen en/of organische oplosmiddelen worden toegevoegd. Gebruikelijke organische oplosmiddelen die in kleine hoeveelheden aan de ontwikkelaar-vloeistoffen kunnen worden toegevoegd
 10 zijn bijvoorbeeld cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton en mengsels van dergelijke oplossingen.

Harden onder invloed van licht is van groot belang voor drukinkt omdat de droogtijd van het bindmiddel een cruciale factor is voor de productiesnelheid van grafische producten en in de orde van grootte van fracties van seconden dient te zijn. Onder
 15 invloed van UV hardende inkt is in het bijzonder belangrijk voor zeefdrukken, flexografisch drukken en offsetdrukken.

Zoals reeds is vermeld zijn de mengsels volgens de uitvinding ook uitermate geschikt voor de productie van drukplaten. Hierbij worden bijvoorbeeld mengsels van oplosbare lineaire polyamiden of styreen/butadien- of styreen/isopreenrubber, poly-
 20 acrylaten of polymethylmethacrylaten die carboxylgroepen bevatten, polyvinylalcoholen of urethaanacrylaten met fotopolymeriseerbare monomeren, bijvoorbeeld acryl- of methacrylamiden of acryl- of methacrylesters en een fotoinitiator gebruikt. Films of platen die zijn gemaakt van deze systemen (nat of droog) worden belicht via het negatief (of positief) van het drukorigineel en de niet geharde delen worden vervolgens
 25 weggespoeld met behulp van een geschikt oplosmiddel.

Een verder toepassingsgebied voor harden onder invloed van licht is het bekleden van metalen, bijvoorbeeld het bekleden van metaalvellen en buizen, blikjes of doppen van flessen, en het onder invloed van licht harden van kunststofbekledingen, bijvoorbeeld op PVC gebaseerde vloer- of wandbedekkingen. Voorbeelden van het onder in-
 30 vloed van licht harden van papierbekledingen zijn het kleurloos bekleden van labels, platenhoezen of boekomslagen.

Eveneens van belang is de toepassing van de verbindingen volgens de uitvinding voor het harden van vormproducten die zijn gemaakt van composietmaterialen. Het

composietmateriaal bestaat uit een zelfdragend matrixmateriaal, b.v. een glasvezelweefsel of anders bijvoorbeeld plantenvezels [zie K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370] dat wordt geïmpregneerd met de onder invloed van licht hardende formulering. Vormproducten die zijn gemaakt van composietmaterialen die

5 zijn geproduceerd met behulp van de verbindingen volgens de uitvinding hebben een grote mechanische stabiliteit en weerstand. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt als onder invloed van licht hardende middelen bij vormgevings-, impregneer- of bekledingsmaterialen, zoals bijvoorbeeld is beschreven in EP 7086. Dergelijke materialen zijn bijvoorbeeld fijne bekledingsharsen, die worden on-

10 derworpen aan strikte eisen met betrekking tot hun hardingsactiviteit en weerstand tegen vergelen, met vezels versterkte vormgevingsproducten, bijvoorbeeld vlakke of in de lengterichting of dwarsrichting gecorrugeerde lichtdiffusiepanelen. Werkwijzen voor de productie van dergelijke vormgevingsproducten, bijvoorbeeld handmatige oplegtechnieken, vezel-opleg-sproeien, centrifugale of opwindtechnieken, worden bij-

15 voorbeeld beschreven door P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe" [Glass-fibre-reinforced plastics], bladzijde 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Voorbeelden van voorwerpen die geproduceerd kunnen worden volgens deze werkwijze zijn boten, panelen van spaanplaat of triplex die op beide zijden zijn bekleed met met glasvezel versterkte kunststof, pijpen, sportartikelen, dakbedekkingen en con-

20 tainers enz. Verdere voorbeelden van vormgevingsmaterialen, impregneermaterialen en bekledingsmaterialen zijn fijne UP-harsbekledingen voor vormgevingsproducten die glasvezels bevatten (GFP), b.v. gecorrugeerde vellen en papierlaminaten. Papierlaminaten kunnen zijn gebaseerd op ureum- of melamineharsen. De fijne bekleding wordt vóór de productie van het laminaat op de drager (b.v. een film) geproduceerd. De onder

25 invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor gietharsen of voor inbeddingsvoorwerpen, b.v. elektronische componenten enz. Verder kunnen ze ook worden gebruikt voor het voeren van holten en pijpen. Voor het harden worden kwiklampen van gemiddelde druk gebruikt, zoals gebruikelijk zijn bij het UV-harden. Minder intensieve lampen zijn echter ook van bijzonder belang,

30 b.v. die van het type TL 40W/03 of TL40W/05. De intensiteit van deze lampen komt ongeveer overeen met die van zonlicht. Het is ook mogelijk direct zonlicht voor het harden te gebruiken. Het is verder een voordeel dat het composietmateriaal in een ge-

deeltelijk geharde, plastische toestand uit de lichtbron kan worden verwijderd en gedeformeerd kan worden. Daarna wordt volledig gehard.

De samenstellingen en verbindingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor de vervaardiging van optische golfgeleiders en optische schakelaars, waarbij gebruik wordt gemaakt van het opwekken van een verschil in brekingsindex tussen belichte en onbelichte gebieden.

Ook belangrijk is de toepassing van onder invloed van licht hardende samenstellingen voor beeldvormingsprocessen en voor de optische productie van informatiedragers. Hierbij wordt, zoals hierboven reeds is beschreven, de bekleding (nat of droog) die is aangebracht op de drager via een fotomasker bestraald met UV- of zichtbaar licht en worden de onbelichte gebieden van de bekleding verwijderd door behandeling met een oplosmiddel (= ontwikkelaar). De onder invloed van licht hardende laag kan ook door middel van een elektrodepositietechniek op het metaal worden aangebracht. De belichte gebieden zijn verknoopt/polymeer en dus onoplosbaar en blijven op de drager. Geschikt kleuren geeft zichtbare beelden. Als de drager een gemetallende laag is kan het metaal worden verwijderd uit de onbelichte gebieden door etsen na belichten en ontwikkelen, of kan het worden versterkt door galvaniseren. Op deze wijze kunnen gedrukte elektronische schakelingen en fotoresists worden geproduceerd.

De gevoeligheid voor licht van de samenstellingen volgens de uitvinding varieert in het algemeen van ongeveer 200 nm tot ongeveer 600 nm (UV-traject). Geschikte straling omvat bijvoorbeeld zonlicht of licht van kunstmatige lichtbronnen. Derhalve kan een groot aantal zeer verschillende soorten lichtbronnen worden gebruikt. Puntbronnen en vlakke stralers (lampentapijten) zijn geschikt. Voorbeelden zijn: koolstofbooglampen, xenonbooglampen; kwiklampen met gemiddelde druk, hoge druk en lage druk, eventueel gedoteerd met metaalhalogeniden (metaalhalogeenlampen), door microgolven gestimuleerde metaaldamplampen, excimeerlampen, superactinische fluorescentiebuizen, fluorescerende lampen, argon-gloeilampen, flitslampen, fotografische schijnwerpers, licht uitzendende dioden (LED), elektronenstralen en röntgenstralen. De afstand tussen de lamp en het volgens de uitvinding te belichten substraat kan afhankelijk van de beoogde toepassing en het soort lamp en de intensiteit variëren, b.v. tussen 2 cm en 150cm. Bijzonder geschikt zijn laser-lichtbronnen, b.v. excimeerlasers, zoals krypton-F-lasers voor belichting bij 248 nm. Het is ook mogelijk lasers in het zichtbare gebied te gebruiken. Onder toepassing van deze werkwijze is het mogelijk gedrukte

schakelingen in de elektronica-industrie, litografische offsetdrukplaten of reliëfdrukplaten en tevens fotografische beeldregistratiematerialen te produceren.

De uitvinding verschaft derhalve tevens een werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet-vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen met ten minste een
5 ethenisch onverzadigde dubbele binding, die het bestralen van een samenstelling zoals hierboven beschreven met licht in het traject van 200 tot 600 nm omvat. De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van de verbindingen met de formule II of III als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie van niet-vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen met ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding
10 door bestraling met licht in het traject van 200 tot 600 nm.

De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van de hierboven beschreven samenstelling of een werkwijze voor de bereiding van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde oppervlaktebekledingen, drukinkt, bijvoorbeeld zeefdrukinkt, offsetdrukinkt, flexografiedrukinkt, poederlakken, drukplaten, hechtmiddelen, dentale sa-
15 menstellingen, optische golfgeleiders, optische schakelaars, kleurtestsystemen, composietmaterialen, glasvezelkabelbekledingen, zeefdrukstencils, resistmaterialen, kleurfilters, toepassing voor de inkapseling van elektrische en elektronische componenten, voor de productie van magnetische registratiematerialen, voor de productie van driedimensionale voorwerpen onder toepassing van stereolitografie, voor fotografische
20 reproducties en voor toepassing als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische opnamen, voor ontkleuringsmaterialen, voor ontkleuringsmaterialen voor beeldregistratiematerialen, voor beeldregistratiematerialen onder toepassing van microcapsules.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een bekleed substraat dat op ten minste
25 een oppervlak is bekleed met een samenstelling zoals hierboven beschreven, en ook op een werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden waarbij een bekleed substraat wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting en de onbelichte gedeelten vervolgens worden verwijderd met een oplosmiddel. De beeldgewijze belichting kan worden uitgevoerd via een masker of door middel van een laserstraal. Van bijzonder
30 belang is hier de belichting door middel van een laserstraal.

De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de onderstaande voorbeelden, waarbij het niet de bedoeling is dat de uitvinding wordt beperkt tot de voorbeelden. Tenzij anders vermeld zijn delen en percentages, net als verder in de beschrij-

ving en in de conclusies, gebaseerd op het gewicht. Als wordt verwezen naar alkyl- of alkoxyresten met meer dan drie koolstofatomen zonder dat het isomeer wordt vermeld, worden altijd de n-isomeren bedoeld.

5 Voorbeeld I 2,4,6-trimethylbenzoylisobutylfenylfosfine-oxide

Bij -20°C wordt langzaam druppelsgewijs 40 ml (0,064 mol) 1,6 M butyllithium aan 9,5 g (0,058 mol) isobutylfenylfosfine in 100 ml tetrahydrofuran (THF) toegevoegd. Bij dezelfde temperatuur wordt vervolgens druppelsgewijs 11,7 g (0,064 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloride toegevoegd. Nadat het mengsel is opgewarmd tot kamertemperatuur wordt de oranje reactiesuspensie geconcentreerd met behulp van een rotatieverdamer (Rotavap). Het residu wordt opgenomen in 150 ml toluen en wordt behandeld met 13,1 g (0,116 mol) 30% waterstofperoxide. Nadat het mengsel 2 uur bij 20-30°C is geroerd is de reactie voltooid. De reactie-emulsie wordt uitgegoten in water en gewassen met een waterige verzadigde natriumwaterstofcarbonaat-oplossing, daarna gedroogd boven magnesiumsulfaat en gefiltreerd. Het filtraat wordt met behulp van de Rotavap gefiltreerd. Het residu wordt gezuiverd over silicagel en onder hoog vacuüm gedroogd. Men krijgt 11,8 g van de titelverbinding als gele viskeuze olie.

³¹P-NMR: δ 28,94 ppm

20 ¹H-NMR, gemeten in CDCl₃, δ [ppm]: 7,37-7,79 (m), 6,70 (s), 1,98-2,23 (m), 1,93 (s) en 0,87-1,02 (q)

Voorbeeld II 2,4,6-trimethylbenzoyl-(2,4,4-trimethylpentyl)fenylfosfine-oxide

25 De verbinding wordt analoog aan de in voorbeeld I beschreven werkwijze bereid, maar onder toepassing van 2,4,4-trimethylpentylfenylfosfine in plaats van isobutylfenylfosfine.

³¹P-NMR: δ 28,86 ppm

¹H-NMR, gemeten in CDCl₃, δ [ppm]: 7,37-7,80 (m), 6,69 (s), 2,01-2,45 (m), 1,93-1,94 (d), 0,91-1,43 (m) en 0,71-0,80 (d)

Voorbeeld III Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine

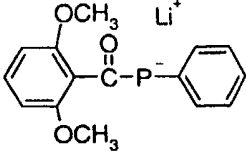
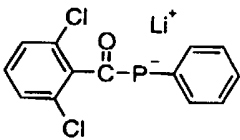
Onder argon en onder uitsluiting van vocht wordt 1,40 g (2,0 mol) lithium bij kamertemperatuur aan 250 ml tetrahydrofuran toegevoegd. Na de toevoeging van 1,25 g naftaleen wordt druppelsgewijs onder roeren bij 20-25°C 44,8 g (0,25 mol) dichloorfenylfosfine toegevoegd en wordt, na 4 uur roeren, de zwarte oplossing onder uitsluiting van vocht en onder argon als beschermend gas door een frit (porositeit G2) in een ronde driehalskolf gefiltreerd. Bij kamertemperatuur wordt in de loop van 30 minuten onder roeren en onder koelen druppelsgewijs 47,2 g (0,258 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloride toegevoegd. Na 2 uur roeren wordt de titelverbinding als een rode oplossing in tetrahydrofuran verkregen.

^{31}P -NMR δ 98,4 ppm.

Voorbeelden IV-V

De verbindingen van de voorbeelden IV en V worden analoog aan de in voorbeeld III beschreven werkwijze onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen verkregen. De verbindingen en de spectroscopische gegevens daarvan worden gegeven in de onderstaande tabel A.

Tabel A

Voorbeeld	Verbinding	δ ^{31}P -NMR uitgangsmateriaal
IV		-45,232 ppm 2,6-dimethoxybenzoyl- chloride
V		52,876 ppm 2,6-dichloorbenzoyl- chloride

Voorbeeld VI 2,4,6-trimethylbenzoylfenylfosfine

- 5 35 ml (0,022 mol) van de in voorbeeld III beschreven oplossing wordt druppels-
gewijs aan een mengsel van toluen/water en azijnzuur toegevoegd. De organische fase
wordt afgescheiden, boven magnesiumsulfaat gedroogd en met behulp van de Rotavap
onder argon geconcentreerd. Een monster wordt bij 200°C en 0,02 mbar door middel
van Kugelrohr-oven-destillatie gedestilleerd. De titelverbinding wordt verkregen als
10 een gele viskeuze olie.

^{31}P -NMR δ : -1,0 ppm

^1H -NMR, gemeten in C_6D_6 , [ppm]: 2,05 (s), 2,14 (s), 4,82 (s), + 5,61 (s) (1H aan de P),
6,55 (s), 7,04 (m), 7,40 (m).

- 15 Voorbeeld VII 2,4,6-trimethylbenzoyl-(2,6-dimethoxybenzoyl)fenylfosfine-oxide

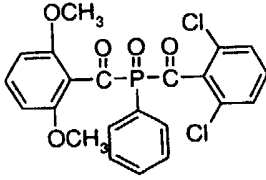
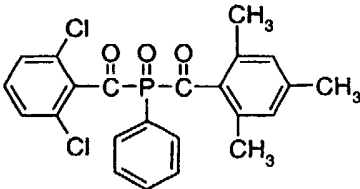
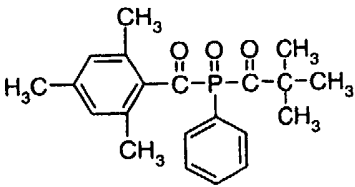
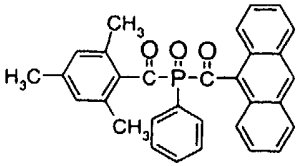
4,4 g (0,022 mol) 2,6-dimethoxybenzoylchloride, opgelost in 20 ml tetrahydrofu-
ran, wordt druppelsgewijs in 20 min. bij 20-30°C aan 35 ml (0,022 mol) van de voor-
beeld III verkregen oplossing toegevoegd. Nadat het mengsel 2 uur is nageroerd wordt

- de oranje reactiesuspensie geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt opgenomen in 50 ml tolueen en wordt behandeld met 5,7 g (0,05 mol) 30% waterstofperoxide. Nadat het mengsel 2 uur bij 20-30°C is geroerd is de reactie voltooid. De reactie-emulsie wordt uitgegoten in water en gewassen met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water, daarna boven magnesiumsulfaat gedroogd en gefiltreerd. Het filtraat wordt met behulp van de Rotavap geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd over silicagel en onder hoog vacuüm gedroogd. Men krijgt 1,5 g van de titelverbinding als een gele vaste stof met een smeltpunt van 126-127°C.
- ^{31}P -NMR δ 6,89 ppm
- 10 ^1H -NMR, gemeten in CDCl_3 , [ppm]: 7,33-8,05 (m), 6,82 (s), 6,50-6,53 (d), 3,60 (s), 2,27 (s) en 2,18 (s)

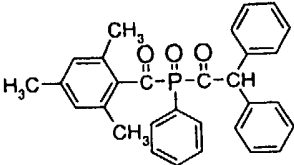
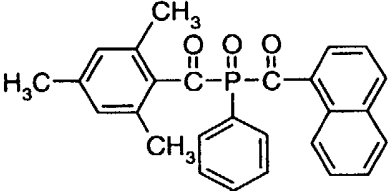
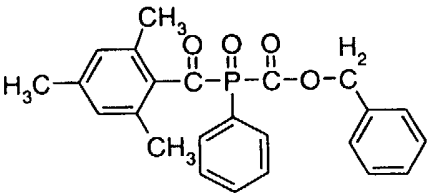
Voorbeelden VIII-XLIX

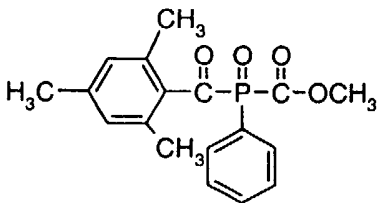
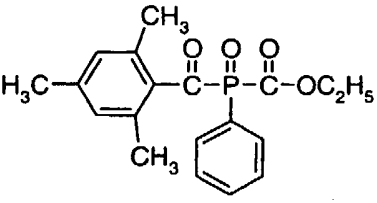
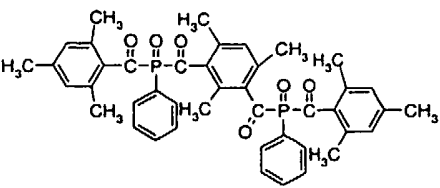
- 15 De verbindingen van de voorbeelden VIII tot en met XLIX worden analoog aan de in voorbeeld VII beschreven werkwijze onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen verkregen. De verbindingen en fysische gegevens worden gegeven in tabel B.

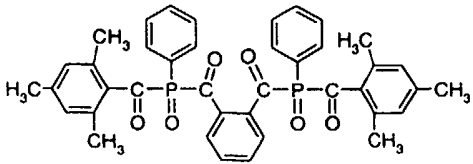
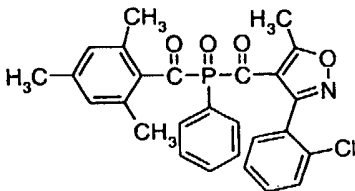
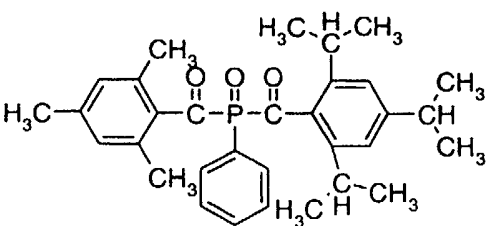
Tabel B

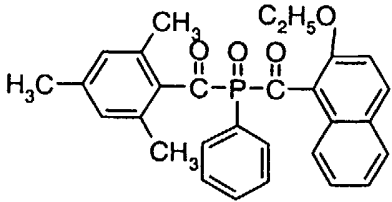
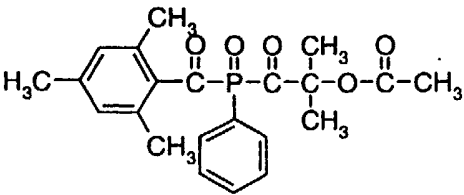
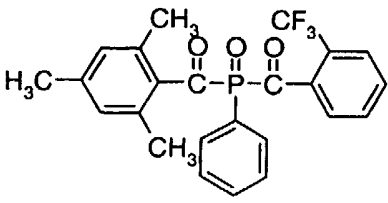
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] [*] Smeltpunt
VIII		Lithium-(2,6-dimethoxybenzoyl)fenylfosfine; 2,6-dichloorbenzoylchloride	³¹ P-NMR 32,08; ¹ H-NMR 7,2 (s), 7,23-8,05 (m), 6,46-6,49 (d) en 3,60 (s); smp. 168-169°C
IX		Lithium-(2,6-dichloorbenzoyl)fenylfosfine; 2,4,6-trimethylbenzoylchloride	³¹ P-NMR 5,78; ¹ H-NMR 7,33- 7,94 (m), 7,13- 7,16 (d), 6,68 (s), 2,11 (s) en 2,06 (s); smp. 146-148°C
X		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; pivaloylchloride	³¹ P-NMR 32,552; ¹ H-NMR 7,43- 7,92 (m), 6,78 (s), 2,236 (s), 2,18 (s) en 1,3 (s); -
XI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; antraceen-9-carbonylchloride	³¹ P-NMR 9,85; ¹ H-NMR 8,76 (s), 7,46-8,30 (m), 7,06 (s), 2,52 (s) en 2,37 (s); smp. 181-182°C

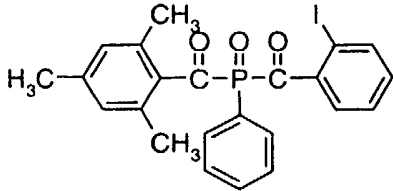
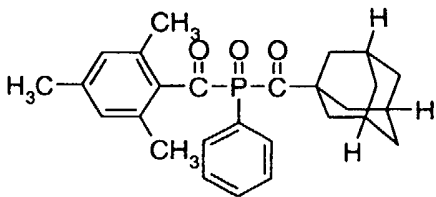
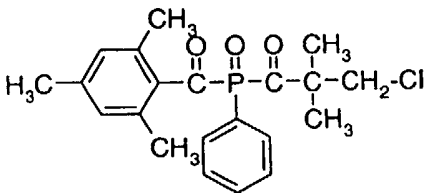
1017310

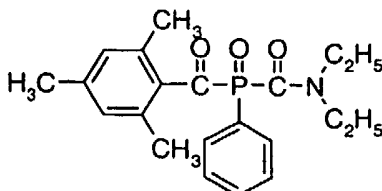
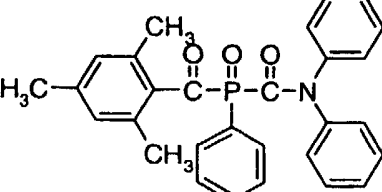
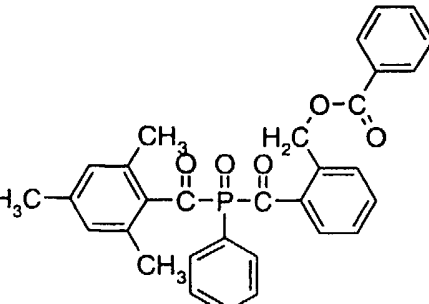
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; difenylacetylchloride	^{31}P -NMR 12,17; ^1H -NMR 6,98-7,65 (m), 6,74 (s), 4,92 (s), 2,25 (s) en 1,94 (s); smp. 148-149°C
XIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 1-naftoylchloride	^{31}P -NMR 13,04; ^1H -NMR 9,11-9,09 (d), 8,88-8,86 (d), 8,16-8,11 (m), 7,91-7,89 (m), 7,68-7,53 (m), 6,86 (s), 2,28 (s), 2,14 (s); -
XIV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; benzylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,66; ^1H -NMR 7,96-7,91 (m), 7,57-7,53 (m), 7,46-7,42 (m), 7,27 (s), 6,72 (s), 5,34-5,20 (q), 2,17 (s), 1,98 (s); -

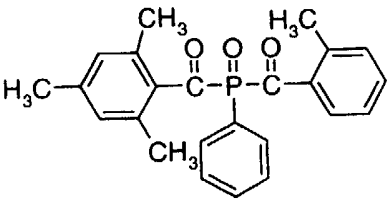
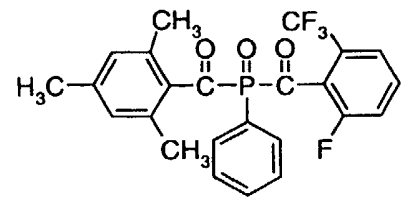
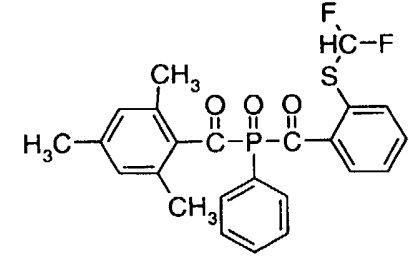
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; methylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,45; ^1H -NMR 7,97-7,93 (m), 7,59-7,55 (m), 7,49-7,44 (m), 6,76 (s), 3,84 (s), 2,20 (s), 2,07 (s);
XVI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; ethylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,5; ^1H -NMR 1,35 (t), 2,15 (s), 2,27 (s), 4,41 (m), 6,84 (s), 7,53 (m), 7,64 (t), 8,03 (dd);
XVII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2,4,6-trimethyl-1,5-dibenzoylchloride	^{31}P -NMR 8,30; ^1H -NMR 7,18-7,80 (m), 7,31-7,47 (m), 6,71 (s), 2,11 (s), 2,05 (s);

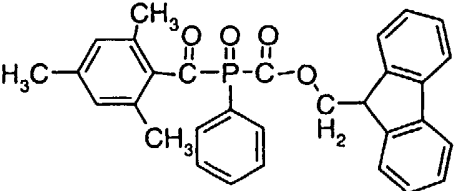
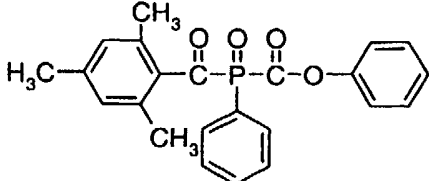
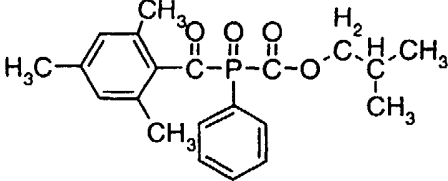
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XVIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; ftaloyldichloride	^{31}P -NMR 13,12; ^1H -NMR 7,0-8,3 (m), 6,5 (s), 2,1 (s) en 1,6 (s); smp. 202-203°C
XIX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 3-(2-chloorfenyl)-5-methylisoxazol-4-carbonylchloride	^{31}P -NMR 9,16; ^1H -NMR 7,19-7,71 (m), 6,71 (s), 2,73 (s), 2,18 (s), 2,05 (s);
XX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2,4,6-triisopropylbenzoylchloride	^{31}P -NMR 8,62; ^1H -NMR 7,34-7,86 (m), 6,86 (s), 6,75 (s), 2,70-2,96 (m), 2,21 (s), 2,13 (s), 1,12-1,14 (d), 0,96-0,98 (d), 0,83-0,85 (d); -

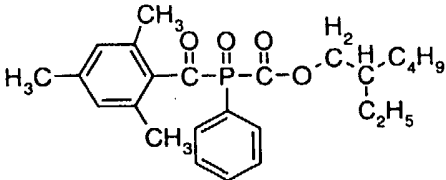
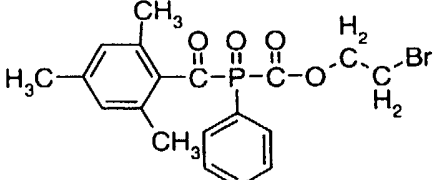
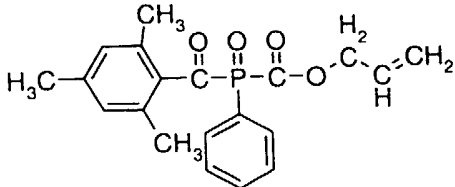
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-ethoxy-1-naftoylchloride	^{31}P -NMR 9,65; ^1H -NMR 7,71-7,90 (m), 7,28-7,48 (m), 6,99-7,03 (d), 6,72 (s), 3,94-4,06 (m), 3,62-3,72 (m), 2,19 (s), 2,06 (s), 1,07-1,12 (t); smp. 138-139°C
XXII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-acetoxyiso-butylchloride	^{31}P -NMR 8,88; ^1H -NMR 7,24-7,86 (m), 6,70 (s), 2,17 (s), 2,09 (s), 1,96 (s), 1,51 (s), 1,38 (s); -
XXIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-(trifluoromethyl)benzoylchloride	^{31}P -NMR 11,63; ^1H -NMR 7,04-8,27 (m), 6,74 (s), 2,19 (s), 2,04 (s); -

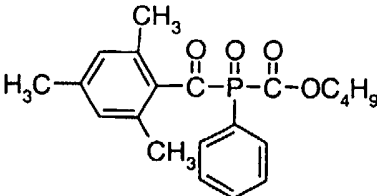
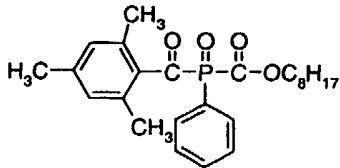
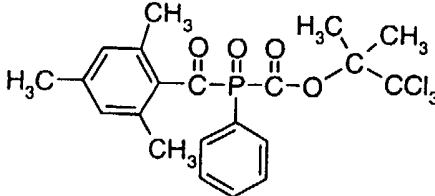
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXIV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-joodbenzoylchloride	^{31}P -NMR 11,53; ^1H -NMR 7,10-8,27 (m), 6,71 (s), 2,19 (s), 2,03 (s); -
XXV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 1-adamantanecarbonylchloride	^{31}P -NMR 10,66; ^1H -NMR 7,85-7,91 (m), 7,42-7,58 (m), 6,79 (s), 2,26 (s), 2,19 (s), 1,72-2,06 (m); -
XXVI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 3-chloorpivaloyl-chloride	^1H -NMR 7,97-8,03 (m), 7,52-7,70 (m), 6,90 (s), 4,22-4,26 (d), 3,89-3,93 (d), 2,36 (s), 2,29 (s), 1,50 (s), 1,43 (s); -

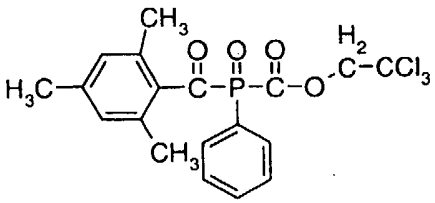
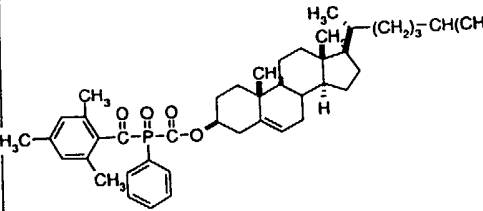
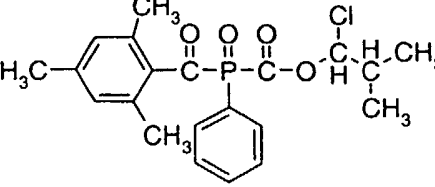
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXVII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; diethylcarbamylchloride	^{31}P -NMR 8,46; ^1H -NMR 7,94-8,00 (m), 7,40-7,58 (m), 6,78 (s), 3,74-4,03 (m), 3,25-3,49 (m), 2,24 (s), 1,08-1,18 (m); smp. 109-110°C
XXVIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; difenylcarbamylchloride	^{31}P -NMR 10,53; ^1H -NMR 7,69-7,75 (m), 7,10-7,49 (m), 6,78 (s), 2,24 (s), 2,20 (s); smp. 153-154°C
XXIX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-(benzoyloxymethyl)benzoylchloride	^{31}P -NMR 13,48; ^1H -NMR 8,73-8,75 (d), 7,91-8,04 (m), 7,34-7,57 (m), 6,73 (s), 5,59 (s), 2,18 (s), 2,02 (s); -

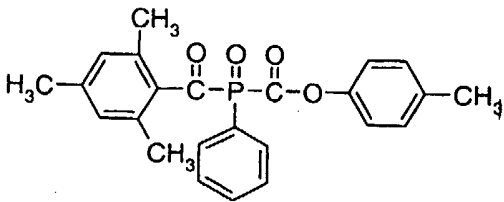
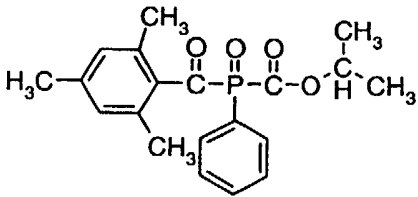
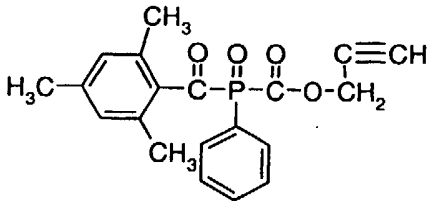
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide; 2-methylbenzoylchloride	^{31}P -NMR 13,57; ^1H -NMR 8,59-8,62 (d), 8,02-8,08 (m), 7,27-7,65 (m), 6,83 (s), 2,54 (s), 2,28 (s), 2,10 (s); -
XXXI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide; 2-fluor-6-(trifluoromethyl)benzoylchloride	^{31}P -NMR 5,96; ^1H -NMR 7,97-8,31 (m), 7,09-7,88 (m), 6,83 (s), 2,27 (s), 2,18 (s); smp. 109-110°C
XXXII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide; 2-(difluoromethylthio)benzoylchloride	^{31}P -NMR 10,89; ^1H -NMR 8,20-8,23 (d), 7,35-8,17 (m), 6,74 (s), 2,19 (s), 2,08 (s), 2,04 (s); -

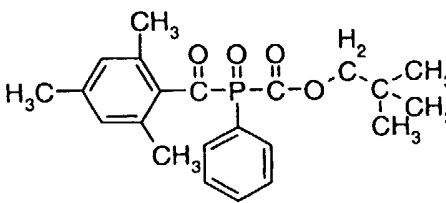
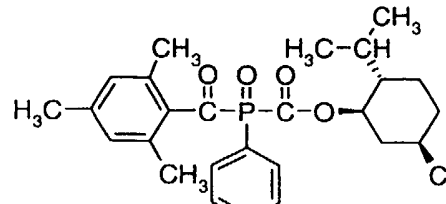
Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXXIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 9-fluorenylmethylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,37; ^1H -NMR 7,11-7,94 (m), 6,76 (s), 4,55-4,57 (d), 4,16-4,21 (t), 2,20 (s), 2,05 (s); -
XXXIV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; fenylchloroformiaat	^{31}P -NMR 9,52; ^1H -NMR 8,00-8,04 (m), 7,07-7,81 (m), 6,75 (s), 2,20 (s), 2,12 (s); -
XXXV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; isobutylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,99; ^1H -NMR 7,92-7,97 (m), 7,44-7,56 (m), 6,75 (s), 4,02-4,10 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,94-1,99 (m), 0,84-0,93 (m); -

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXXVI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-ethylhexylchloorformiaat	^{31}P -NMR 8,94; ^1H -NMR 7,91-7,96 (m), 7,42-7,56 (m), 6,75 (s), 4,14-4,24 (m), 2,18 (s), 2,09 (s), 1,56-1,60 (m), 1,18-1,30 (m), 0,77-0,82 (m); -
XXXVII		Lithium-2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-broomethylchloorformiaat	^{31}P -NMR 8,99; ^1H -NMR 7,93-7,98 (m), 7,46-7,59 (m), 6,77 (s), 4,50-4,61 (m), 3,43-3,52 (m), 2,20 (s), 2,09 (s); smp. 73-75°C
XXXVIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; allylchloorformiaat	^{31}P -NMR 8,56; ^1H -NMR 7,93-7,98 (m), 7,44-7,59 (m), 6,76 (s), 5,82-5,90 (m), 5,28 (d), 5,25 (d), 4,69-4,79 (m), 2,19 (s), 2,07 (s); -

Voor- beeld	Verbinding	Uitgangs- materialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XXXIX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; butylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,81; ^1H -NMR 7,92-7,97 (m), 7,44-7,56 (m), 6,76 (s), 4,21-4,33 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,62 (quint.), 1,31 (sext.), 0,85 (t); -
XL		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; octylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,75; ^1H -NMR 7,92-7,97 (m), 7,43-7,57 (m), 6,76 (s), 4,22-4,32 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,63 (quint.), 1,18-1,28 (m), 0,80 (t); -
XLI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2,2,2-trichloor-1,1-dimethylchloroformiaat	^{31}P -NMR 9,95; ^1H -NMR 7,93-7,98 (m), 7,43-7,58 (m), 6,75 (s), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,96 (s), 1,93 (s); smp. 88-92°C

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] [*] Smeltpunt
XLII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2,2,2-trichloor-ethylchlorformiaat	³¹ P-NMR 9,51; ¹ H-NMR 7,95-8,00 (m), 7,46-7,61 (m), 6,77 (s), 4,88 (d), 4,83 (d), 2,20 (s), 2,09 (s); -
XLIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; cholesterol-chloorformiaat	³¹ P-NMR 7,48; ¹ H-NMR 7,92-7,98 (m), 7,43-7,58 (m), 6,76 (s), 5,32-5,34 (m), 4,77-4,84 (m), 2,32-2,51 (m), 2,20 (s), 2,08 (s), 0,96-1,96 (m), 0,94 (s), 0,84 (d), 0,79 (d), 0,60 (s); smp. 58-62°C
XLIV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 1-chloor-2-methylpropyl-chloorformiaat	³¹ P-NMR 8,82; ¹ H-NMR 7,91-7,99 (m), 7,45-7,61 (m), 6,77 (s), 6,36 (d), 2,07-2,25 (m), 2,18 (s), 2,10 (s), 0,91-1,00 (m); -

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] Smeltpunt
XLV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; p-tolylchloroformiaat	^{31}P -NMR 9,68; ^1H -NMR 7,99-8,04 (m), 7,47-7,58 (m), 7,10 (d), 6,95 (d), 6,74 (s), 2,26 (s), 2,21 (s), 2,12 (s); -
XLVI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; isopropylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,49; ^1H -NMR 7,92-7,97 (m), 7,43-7,57 (m), 6,76 (s), 5,22 (sept.), 2,22 (s), 2,07 (s), 1,26 (d); -
XLVII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; propargylchloroformiaat	^{31}P -NMR 8,53; ^1H -NMR 7,93-7,98 (m), 7,42-7,59 (m), 6,76 (s), 4,75-4,87 (m), 2,47 (t), 2,19 (s), 2,09 (s); -

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] [*] Smeltpunt
XLVIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylformine; neopentylchloorformiaat	³¹ P-NMR 9,08; ¹ H-NMR 7,92-7,97 (m), 7,43-7,58 (m), 6,76 (s), 3,97 (s), 2,19 (s), 2,09 (s), 0,88 (s); -
XLIX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; (-)-menthylchloorformiaat	³¹ P-NMR 8,45; ¹ H-NMR 7,91-7,96 (m), 7,44-7,56 (m), 6,76 (s), 4,87-4,96 (m), 2,19 (s), 2,08 (s), 0,98-1,97 (m), 0,77-0,86 (m), 0,64-0,68 (m); -

* ¹H-NMR gemeten in CDCl₃

5 Voorbeeld L 2,4,6-trimethylbenzoylbenzylfenylfosfine-oxide

Bij 20-30°C wordt druppelsgewijs in 20 min. 8,5 g (0,05 mol) benzylbromide aan 35 ml (0,022 mol) van de volgens voorbeeld III verkregen oplossing toegevoegd. Nadat het mengsel 2 uur is nageroerd wordt de oranje reactiesuspensie geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt opgenomen in 50 ml tolueen en wordt behandeld met 5,7 g (0,05 mol) 30% waterstofperoxide. Nadat het mengsel 2 uur bij 20-30°C is geroerd is de reactie voltooid. De reactie-emulsie wordt uitgedoten in water en ge-

wassen met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water, vervolgens boven magnesiumsulfaat gedroogd en gefiltreerd. Het filtraat wordt geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt gezuiverd over silicagel en gedroogd onder hoog vacuüm. Men krijgt 1,4 g van de titelverbinding als een gele vaste stof met een smeltpunt van 113-114°C.

^{31}P -NMR δ 26,26 ppm

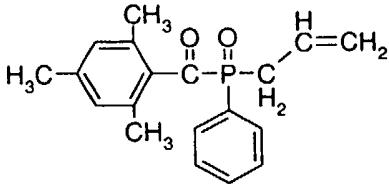
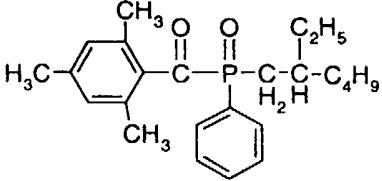
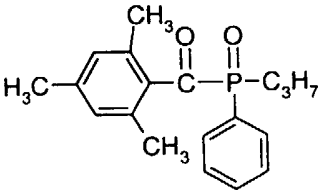
^1H -NMR, gemeten in CDCl_3 , [ppm]: 7,16-7,83 (m), 6,63 (s), 3,43-3,88 (m), 2,13 (s) en 1,66 (s)

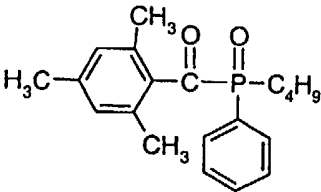
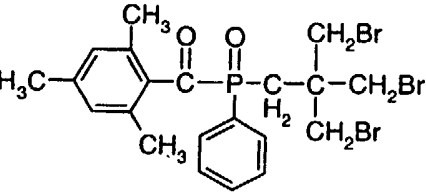
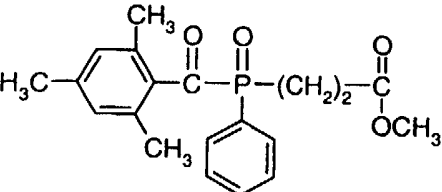
10 Voorbeelden LI-LX

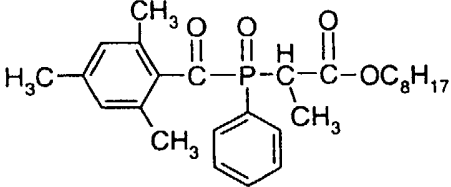
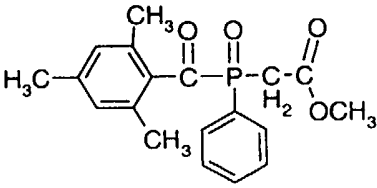
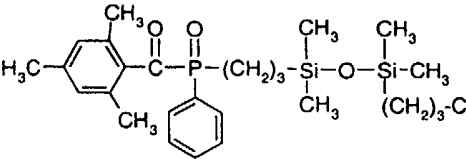
De verbindingen van de voorbeelden LI-LX worden analoog aan de in voorbeeld L beschreven werkwijze onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen bereid. De verbindingen en de fysische gegevens daarvan worden gegeven in tabel C.

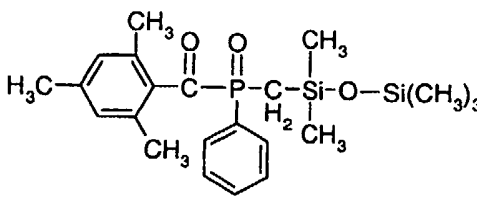
15

Tabel C

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm]*
LI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; allylbromide	^{31}P -NMR 26,60; ^1H -NMR 7,36-7,78 (m), 6,69 (s), 5,74-5,78 (m), 5,12-5,23 (m), 3,0-3,30 (m), 2,18 (s) en 1,97 (s)
LII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-ethylhexylbromide	^{31}P -NMR 29,17; ^1H -NMR 7,36-7,79 (m), 6,70 (s), 2,15-2,25 (m), 2,15 (s), 1,94 (s), 1,36-1,38 (m), 1,06-1,19 (m) en 0,68-0,80 (m)
LIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; n-propylbromide	^{31}P -NMR 30,35; ^1H -NMR 7,35-7,77 (m), 6,69 (s), 2,15-2,31 (m), 2,13 (s), 1,92 (s), 1,59-1,63 (m) en 0,94-0,97 (m)

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm]*
LIV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; n-butylbromide	^{31}P -NMR 30,35; ^1H -NMR 7,38-7,77 (m), 6,69 (s), 2,15-2,34 (m), 2,13 (s), 1,92 (s), 1,32-1,57 (m) en 0,80-0,84 (t)
LV		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; tetrabroompentaerytritool	^{31}P -NMR 22,60; ^1H -NMR 7,40-7,83 (m), 6,72 (s), 3,52-3,77 (q), 2,61-2,92 (m), 2,16 (s) en 1,94 (s)
LVI		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; methyl-3-broompropinaat	^{31}P -NMR 27,96; ^1H -NMR 7,42-7,78 (m), 6,72 (s), 3,60 (s), 2,50-2,65 (m), 2,19 (s) en 1,95 (s)

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm]*
LVII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; octyl-2-broompropionaat	^{31}P -NMR 18,63; ^1H -NMR 7,20-7,78 (m), 6,72 (s), 3,96-4,03 (m), 3,48-3,54 (m), 2,17 (s), 2,06 (s), 1,02-1,58 (m) en 0,54-0,77 (m)
LVIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; methylbroomacetaat	^{31}P -NMR 22,29; ^1H -NMR 7,32-7,74 (m), 6,65 (s), 3,18-3,74 (m), 2,09 (s) en 1,93 (s)
LIX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 1,3-bis(chloorpropyl)tetramethyldisiloxaan	^{31}P -NMR 29,36; ^1H -NMR 7,45-7,84 (m), 6,77 (s), 3,44-3,49 (t), 2,24-2,44 (m), 2,24 (s), 2,0 (s), 1,69-1,77 (m), 0,53-0,69 (m) en 0,0 (s)

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] [*]
LX		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; chloormethylpentamethyldisiloxaan	³¹ P-NMR 28,32; ¹ H-NMR 7,47-7,86 (m), 6,78 (s), 2,25 (s), 2,01 (s), 1,69-1,98 (m), 0,22 (s), 0,05 (s) en 0,0 (s)

Voorbeeld LXI 2,4,6-trimethylbenzoyl-(5-trifluormethyl)pyrid-2-ylfenylfosfine-oxide

- 5 Bij 20-30°C wordt druppelsgewijs in 20 min. 4,0 g (0,022 mol) 2-chloor-5-trifluormethylpyridine, opgelost in 20 ml tetrahydrofuran, aan 35 ml (0,022 mol) van de volgens voorbeeld III verkregen oplossing toegevoegd. Nadat het mengsel 2 uur is nageroerd wordt de oranje reactiesuspensie geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt opgenomen in 50 ml toluen en wordt behandeld met 5,7 g (0,05 mol)
- 10 30% waterstofperoxide. Nadat het mengsel 2 uur bij 20-30°C is geroerd is de reactie voltooid. De reactie-emulsie wordt uitgegoten in water en gewassen met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water, vervolgens boven magnesiumsulfaat gedroogd en gefiltreerd. Het filtraat wordt geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt gezuiverd over silicagel en gedroogd onder hoog vacuüm. Men krijgt 1,5 g van de titelverbinding als gele hars.

³¹P-NMR: δ 10,42 ppm

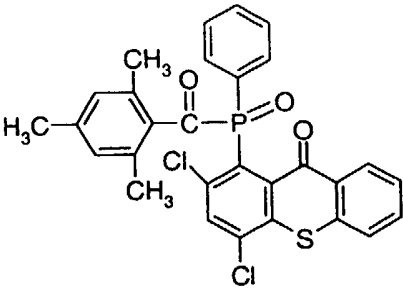
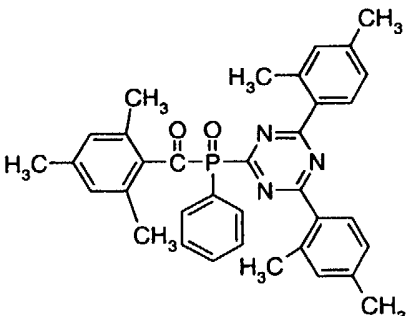
¹H-NMR, gemeten in CDCl₃, δ [ppm]: 8,98 (s), 7,37-8,14 (m), 6,69 (s), 2,15 (s) en 2,01 (s)

20 Voorbeelden LXII-LXIII

De verbindingen van de voorbeelden LXII en LXIII worden analoog aan de in voorbeeld LXI beschreven werkwijze onder toepassing van de desbetreffende uit-

gangsmaterialen verkregen. De verbindingen en de fysische gegevens daarvan worden gegeven in tabel D.

Tabel D

Voorbeeld	Verbinding	Uitgangsmaterialen	δ NMR [ppm] [*] Smeltpunt
LXII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2,3,5-trichloorthioxanthon	³¹ P-NMR 29,03; ¹ H-NMR 7,33-8,39 (m), 6,69 (s), 2,20 (s) en 2,15 (s); smp. 172-173°C
LXIII		Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfine; 2-chloor-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-[1,3,5]-triazine	³¹ P-NMR 14,65; ¹ H-NMR 8,11-8,17 (m), 7,51-7,66 (m), 7,10-7,14 (m), 6,84 (s), 2,56 (s), 2,38 (s), 2,28 (s), 2,15 (s); smp. 153-154°C

5

Voorbeeld LXIV Fenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)thiofosfine-S-(4-methylfenyl)ester

Bij 20-30°C wordt druppelsgewijs in 20 min. 4,8 g (0,025 mol) 4-tolueensulfonylchloride, opgelost in 20 ml tolueen, toegevoegd aan 35 ml (0,025 mol) van de in
 10 voorbeeld III beschreven oplossing. De geel-bruine reactiesuspensie wordt verwarmd op 40°C en nadat het mengsel 2 uur is nageroerd wordt het geconcentreerd met behulp

1017310

van de Rotavap. Het residu wordt opgenomen in 50 ml tolueen en gewassen met water en een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water, vervolgens boven magnesiumsulfaat gedroogd en gefiltreerd. Het filtraat wordt geconcentreerd met behulp van de Rotavap. Het residu wordt gezuiverd over silicagel en onder hoog vacuüm gedroogd. De titelverbinding wordt verkregen als gele hars.

³¹P-NMR: 34,79

¹H-NMR: 7,80-7,86 (m), 7,31-7,48 (m), 6,96-6,99 (d), 6,67 (s), 2,21 (s), 2,13 (s), 1,84 (s)

10 Voorbeeld LXV

Een onder invloed van UV hardende witte bekleding wordt bereid door het mengen van

67,5 delen polyesteracrylaat-oligomeer (^{RTM}EBECRYL 830, UCB, België)

15 5,0 delen hexaandioldiacrylaat

2,5 delen trimethylolpropaantriacrylaat

25,0 delen rutiel titaandioxide (^{RTM}R-TC2, Tioxide, Frankrijk)

2,0 delen van de fotoinitiator van voorbeeld VII.

De bekleding wordt met een strijkmes met een spleet van 100 µm op een coil-coated aluminiumplaat aangebracht en vervolgens gehard. Er wordt gehard door het monster twee keer, op een transportband die beweegt met een snelheid van 10 m/min, onder een kwiklamp met gemiddelde druk van 80 W/cm (Hanovia, USA) te bewegen. Vervolgens wordt de pendelhardheid volgens König (DIN 53157) in [s] bepaald. De pendelhardheid is een maat voor het volledig harden van de samenstelling. Hoe hoger de waarden, des te effectiever het uitgevoerde harden. Er wordt een waarde van 161 s bereikt. Na de eerste bepaling van de pendelhardheid wordt het monster nabelicht onder kwoklampen met een lage druk van het type TL 40W/03 (Philips; emissie-maximum van 430 nm) en na 15 minuten wordt de pendelhardheid opnieuw bepaald. Na de nabelichting wordt een waarde van 181 s verkregen.

30

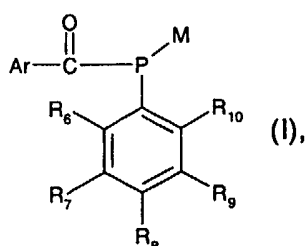
Voorbeeld LXVI

Twee delen van de verbinding volgens voorbeeld LXV worden in plaats van de fotoinitiatorverbinding uit voorbeeld VII opgenomen in een onder invloed van licht
5 hardende formulering zoals beschreven in voorbeeld LVIII en de formulering wordt
aangebracht op een coil-coated aluminiumplaat zoals is beschreven in voorbeeld LXV.
Er wordt gehard door het monster vier keer, op een transportband die beweegt met een
snelheid van 10 m/min, onder een kwiklamp met gemiddelde druk van 80 W/cm
(Hanovia, USA) te bewegen. De geelheidsindex van het op deze wijze geharde monster
10 wordt bepaald volgens ASTM D 1925-88. Men krijgt een waarde van 2,0.

Conclusies

1. Verbinding met de formule I

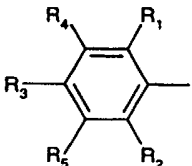
5



10

waarbij,

15

Ar een groep  is; of Ar cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, an-

20 tracyl of een O, S of N bevattende, 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of O, S of N bevattende, 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn;

25 R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn; of in ieder geval twee van de resten R₁, R₂, R₃, R₄ en/of R₅ samen C₁-C₂₀ alkyleen vormen, dat onderbroken kan zijn door O, S of NR₁₄;

R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat

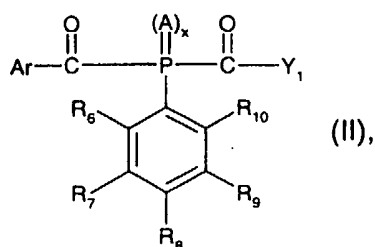
30 gesubstitueerd kan zijn met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁, fenyl of halogeen zijn;

R_{11} waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl, benzyl of C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;

R_{14} waterstof, fenyl, C_1 - C_{12} alkyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat gesubstitueerd kan zijn met OH en/of SH is; en
 5 M waterstof, Li, Na of K is.

2. Verbinding met de formule II

10



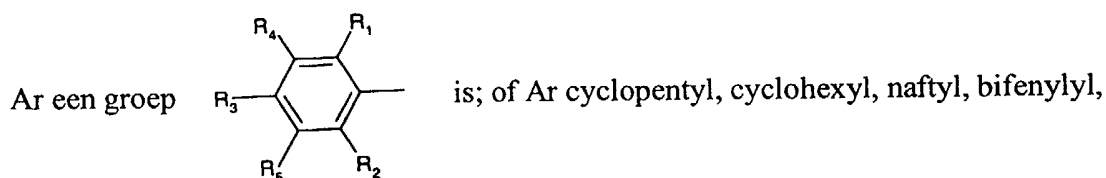
15

waarbij

A O of S is;

x 0 of 1 is;

20



25

antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_4 alkyl en/of C_1 - C_4 alkoxy;

R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} , CF_3 of halogeen zijn;

R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, OR_{11} of halogeen zijn; of

30 in ieder geval twee van de resten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 en/of R_5 samen C_1 - C_{20} alkyleen vormen, dat onderbroken kan zijn door O, S of NR_{14} ;

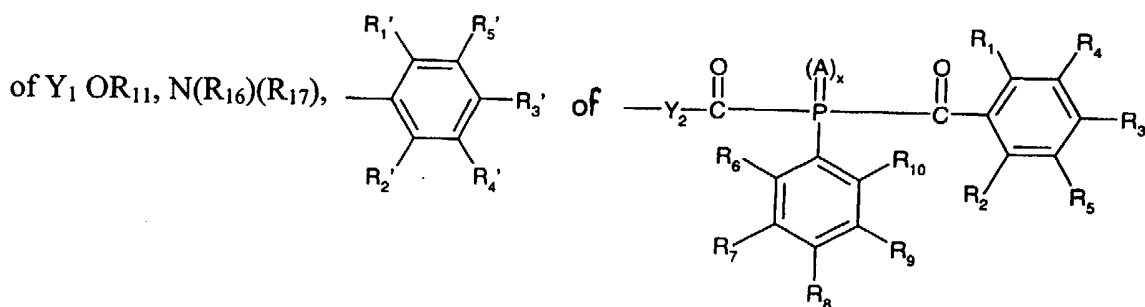
R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl; C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat gesubsti-

tueerd kan zijn met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁, fenyl of halogeen zijn;

R₁₁ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, is;

Y₁ C₁-C₁₈ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer fenyl; C₁-C₁₈ halogeenalkyl; C₂-C₁₈ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH; ongesubstitueerd C₃-C₁₈ cycloalkyl of C₃-C₁₈ cycloalkyl dat gesubstitueerd is met C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen; C₂-C₁₈ alkenyl; naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten naftyl, bifenylyl, antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;

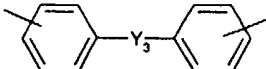
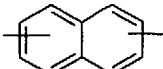
15



20

is;

Y₂ een directe binding, C₁-C₁₈ alkyleen, dat eventueel is gesubstitueerd met fenyl; ongesubstitueerd C₄-C₁₈ cycloalkyleen of C₄-C₁₈ cycloalkyleen dat is gesubstitueerd met C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁, halogeen en/of fenyl; ongesubstitueerd C₅-C₁₈ cycloalkenyleen of C₅-C₁₈ cycloalkenyleen dat gesubstitueerd is met C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁, halogeen en/of fenyl; ongesubstitueerd fenyleen of fenyleen dat een tot vier keer is gesubstitueerd met C₁-C₁₂ alkyl, OR₁₁, halogeen, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) en/of fenyl is;

of Y₂ een rest  of  is, waarbij deze resten onge-

substitueerd zijn of een tot vier keer aan een of beide aromatische ringen gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl, OR_{11} , halogeen en/of fenyl;

Y_3 O, S, SO, SO_2 , CH_2 , $C(CH_3)_2$, $CHCH_3$, $C(CF_3)_2$, (CO) of een directe binding is;

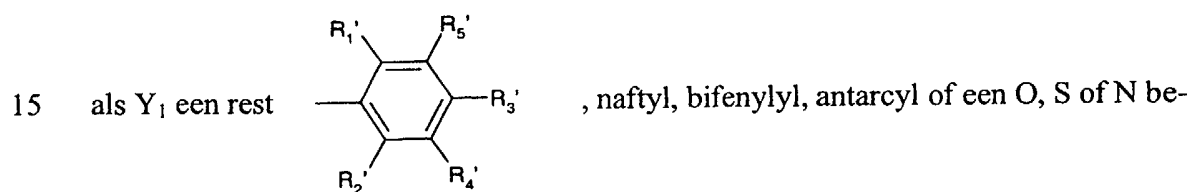
R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl,

- 5 benzyl of C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, zijn; of R_{12} en R_{13} samen C_3 - C_5 alkyleen zijn dat onderbroken kan zijn door O, S of NR_{14} ;

R_{14} waterstof, fenyl, C_1 - C_{12} alkyl of C_2 - C_{12} alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, is;

- 10 R_1' en R_2' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 hebben; en

R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 hebben; met dien verstande, dat

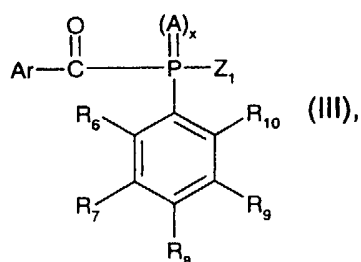


vattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, deze niet hetzelfde is als de andere benzoylgroep aan het fosforatoom.

20

3. Verbinding met de formule III

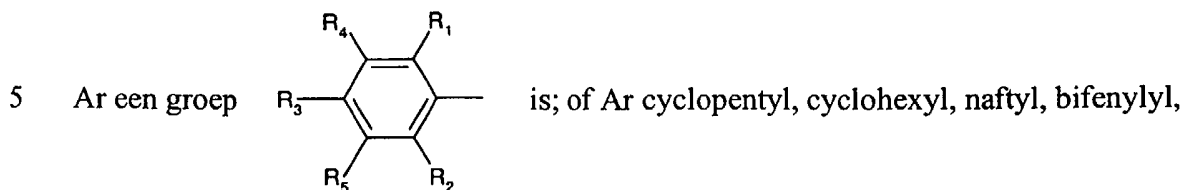
25



30 waarbij

A O of S is;

x 0 of 1 is;



10 antracyl of een O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is, waarbij de resten cyclopentyl, cyclohexyl, naftyl, bifenylyl, antracyl of O, S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen zijn;

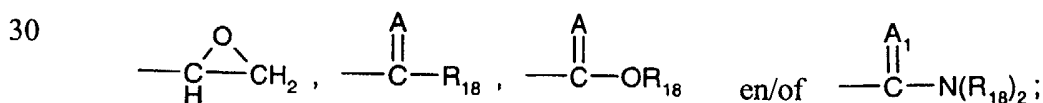
15 R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁ of halogeen zijn of in ieder geval twee van de resten R₁, R₂, R₃, R₄ en/of R₅ samen C₁-C₂₀ alkyleen vormen dat onderbroken kan zijn door O, S of NR₁₄;

R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH, zijn; of R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ OR₁₁;

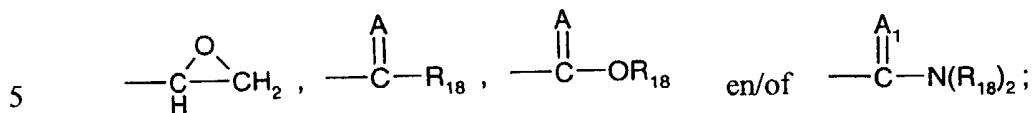
20 halogeen of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat een keer of vaker is gesubstitueerd met C₁-C₄ alkyl zijn;

R₁₁ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl of C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH is;

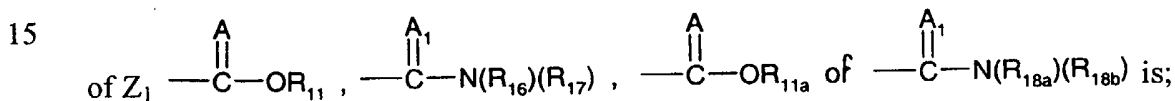
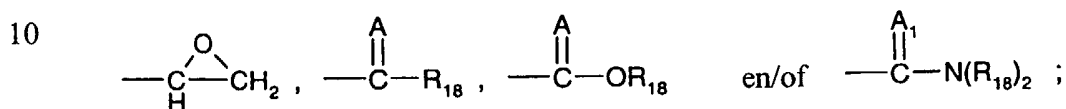
25 Z₁ C₁-C₂₄ alkyl is dat ongesubstitueerd is of een keer of vaker gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenyl, halogeen, CN, NCO,



of Z₁ C₂-C₂₄ alkyl is dat een keer of vaker onderbroken is door O, S of NR₁₄ en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenyl, halogeen,

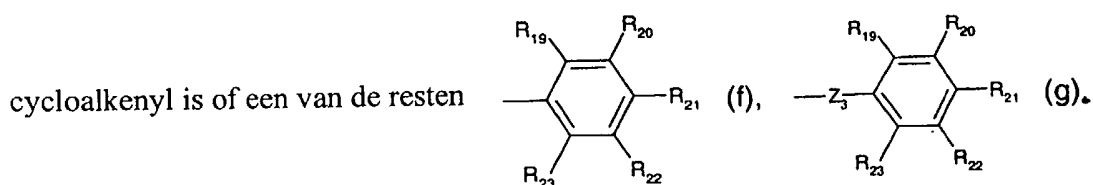


of Z₁ C₁-C₂₄ alkoxy is, dat een keer of vaker gesubstitueerd is met fenyl, CN, NCO,

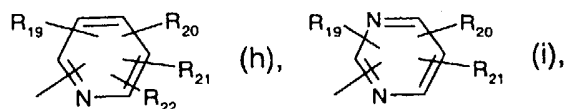


of Z₁ ongesubstitueerd C₃-C₂₄ cycloalkyl of C₃-C₂₄ cycloalkyl dat gesubstitueerd is met C₁-C₂₀ alkyl, OR₁₁, CF₃ of halogeen; ongesubstitueerd C₂-C₂₄ alkenyl of C₂-C₂₄ alkenyl dat is gesubstitueerd met C₆-C₁₂ aryl, CN, (CO)OR₁₅ of (CO)N(R₁₈)₂ is; of Z₁ C₃-C₂₄

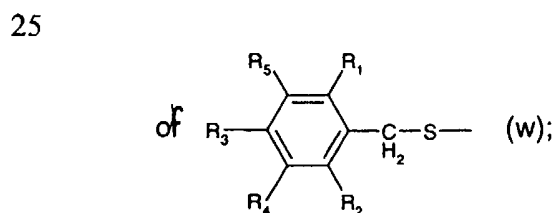
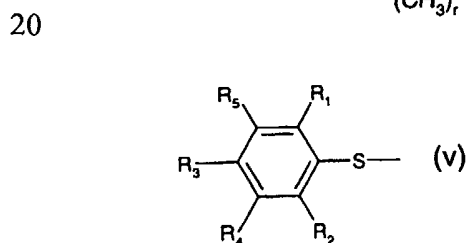
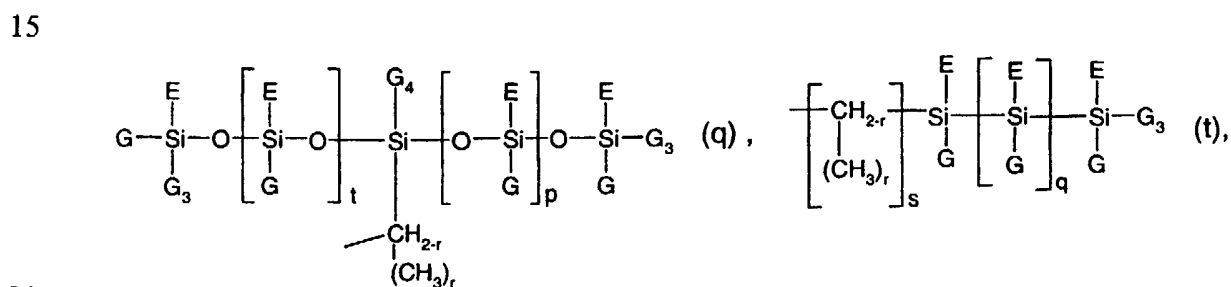
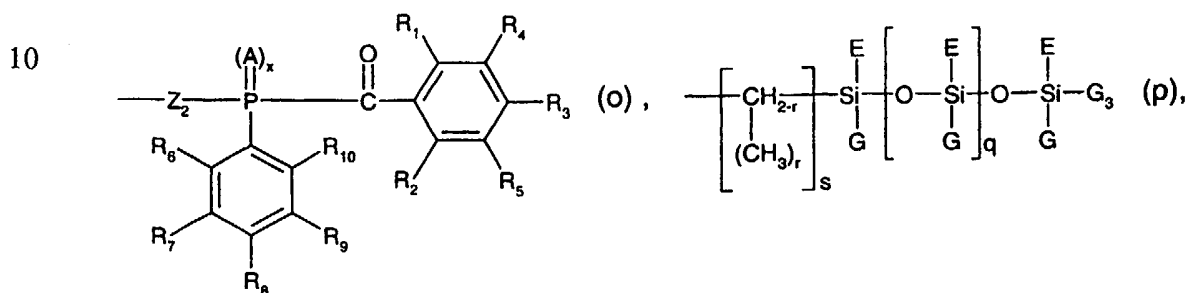
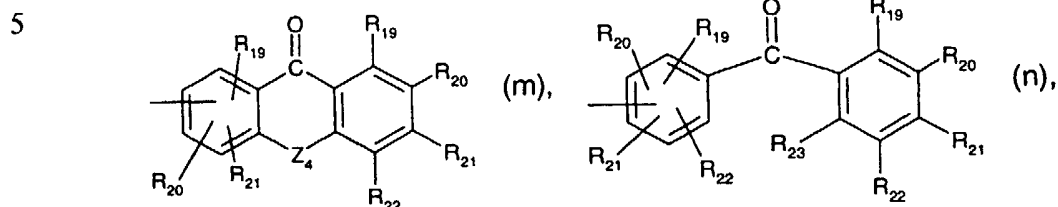
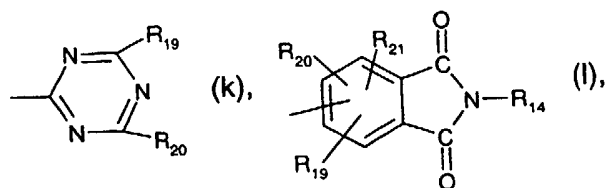
20



25



30



is; of Z₁ C₁-C₂₄ alkylthio is, waarbij

30

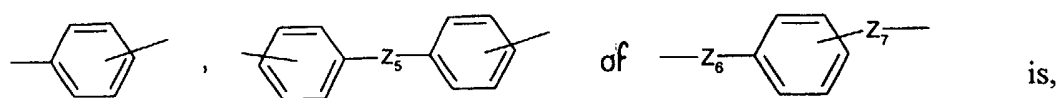
de alkylrest niet onderbroken is of een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O of S, en ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OR₁₅, SR₁₅ en/of halogeën;

A_1 O, S of NR_{18a} is;

Z_2 C_1 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_2 - C_{24} alkenyleen; C_2 - C_{24} alkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_3 - C_{24} cycloalkyleen; C_3 - C_{24} cycloalkyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} ; C_3 - C_{24} cycloalkyleen; C_3 - C_{24} cycloalkenyleen dat een keer of vaker is onderbroken door O, S of NR_{14} is;

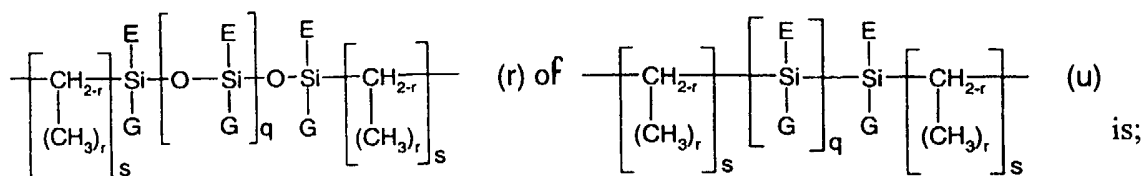
waarbij de resten C_1 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkyleen, C_2 - C_{24} alkenyleen, C_3 - C_{24} cycloalkyleen en C_3 - C_{24} cycloalkenyleen ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ en/of halogeen; of Z_2 een van de resten

10



waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of aan de aromatische ring gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{20} alkyl; C_2 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door niet opeenvolgende O-atomen en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of SH; OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, fenyl, halogeen, NO_2 , CN, $(CO)-OR_{18}$, $(CO)-R_{18}$, $(CO)-N(R_{18})_2$, SO_2R_{24} , OSO_2R_{24} , CF_3 en/of CCl_3 ; of Z_2 een groep

20



25

Z_3 CH_2 , $CHCH_3$ of $C(CH_3)_2$ is;

Z_4 S, O, CH_2 , $C=O$, NR_{14} of een directe binding is;

Z_5 S, O, CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO, SO, SO_2 is;

Z_6 en Z_7 onafhankelijk van elkaar CH_2 , $CHCH_3$ of $C(CH_3)_2$ zijn;

30

r 0, 1 of 2 is;

s een getal van 1 tot 12 is;

q een getal van 0 tot 50 is;

t en p ieder een getal van 0 tot 20 zijn;

E, G, G₃ en G₄ onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd C₁-C₁₂ alkyl of C₁-C₁₂ alkyl dat is gesubstitueerd met halogeen zijn, of ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met een of meer C₁-C₄ alkyl zijn;

R_{11a} C₁-C₂₀ alkyl is dat een keer of vaker is gesubstitueerd met OR₁₅, halogeen of

5

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$; of C₂-C₂₀ alkyl is dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat eventueel een keer of vaker is gesubstitueerd met

10

OR₁₅, halogeen of $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$; of C₂-C₂₀ alkenyl of C₃-C₁₂ alkynyl is; of C₃-C₁₂ cycloalkyl is dat een keer of vaker is gesubstitueerd met C₁-C₆ alkyl of halogeen; of C₆-C₁₂ aryl is dat eventueel een keer of vaker gesubstitueerd is met halogeen, NO₂, C₁-C₆ alkyl, OR₁₁ of C(O)OR₁₈; of C₇-C₁₆ arylalkyl of C₈-C₁₆ arylcycloalkyl is;

15

R₁₄ waterstof, fenyl, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₁₂ alkyl dat een keer of vaker is onderbroken door O of S en dat ongesubstitueerd of gesubstitueerd met OH en/of SH is;

20

R₁₅ een van de betekenissen van R₁₁ heeft of een rest $\begin{array}{c} \text{A} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ of

25

$\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ is;

R₁₆ en R₁₇ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van R₁₂ hebben of een rest

30

$\begin{array}{c} \text{A} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ of $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ zijn;

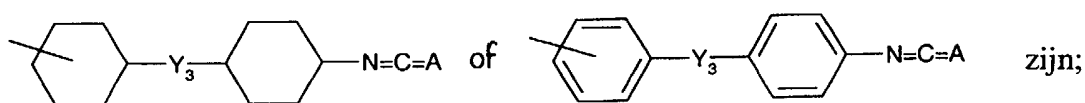
R₁₈ waterstof, C₁-C₂₄ alkyl, C₂-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, benzyl; C₂-C₂₀ alkyl dat een keer of vaker onderbroken is door O of S en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH is;

R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl dat een keer of vaker ge-

- substitueerd is met OR_{15} , halogeen, styryl, methylstyryl, $-N=C=A$ of $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-CH_2$ zijn;
 5 of C_2 - C_{20} alkyl zijn dat een keer of vaker is onderbroken door niet opeenvolgende O-atomen en dat eventueel een keer of vaker gesubstitueerd is met OR_{15} , halogeen, styryl,

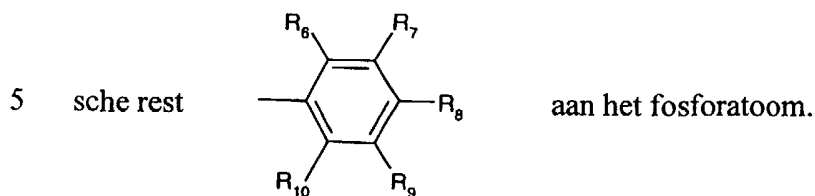
- methylstyryl of $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-CH_2$; of C_2 - C_{12} alkenyl zijn; of C_5 - C_{12} cycloalkyl zijn dat
 10 gesubstitueerd is met $-N=C=A$ of $-CH_2-N=C=A$ en dat eventueel verder een keer of vaker gesubstitueerd is met C_1 - C_4 alkyl; of C_6 - C_{12} aryl zijn dat eventueel een keer of vaker gesubstitueerd is met halogeen, NO_2 , C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, OR_{11} , $-N=C=A$, $-CH_2-N=C=A$ of $C(O)OR_{18}$; of C_7 - C_{16} arylalkyl zijn; of beide groepen R_{18a} en R_{18b} samen C_8 - C_{16} arylcycloalkyl zijn; of R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar

15



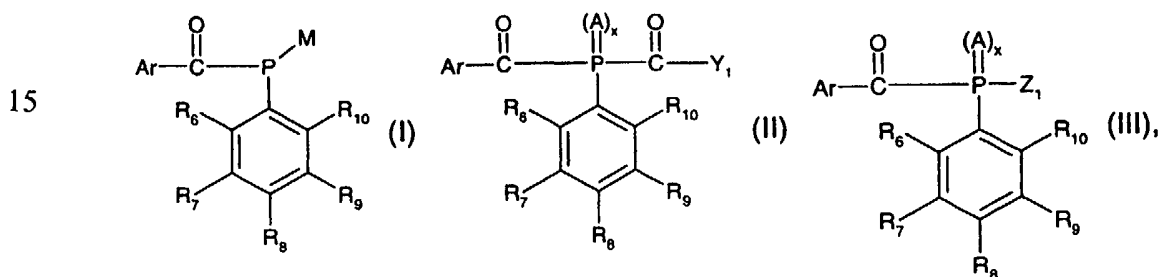
- 20 Y_3 O, S, SO, SO_2 , CH_2 , $C(CH_3)_2$, $CHCH_3$, $C(CF_3)_2$, (CO) of een directe binding is; R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} een van de betekenissen van R_6 hebben of NO_2 , CN, SO_2R_{24} , OSO_2R_{24} , CF_3 , CCl_3 of halogeen zijn; R_{24} C_1 - C_{12} alkyl, met halogeen gesubstitueerd C_1 - C_{12} alkyl, fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_{15} en/of SR_{15} is;
 25 met dien verstande, dat

- 30 als Z_1 een rest
-
- is, deze niet hetzelfde is als de andere aromati-

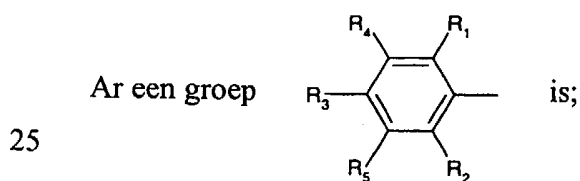


10

4. Verbinding met de formule I, II of III



20 waarbij



R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy of halogeen zijn;

R₃, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof of C₁-C₄ alkyl zijn;

30 R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ waterstof, C₁-C₄ alkyl, OR₁₁ of fenyl zijn;

R₁₁ C₁-C₄ alkyl, C₂-C₈ alkenyl of benzyl is;

M waterstof of Li is;

A O of S is;

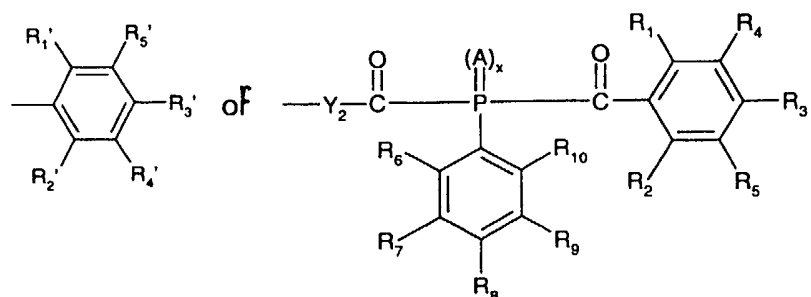
1017310

x 1 is;

Y_1 C_1 - C_4 alkyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer fenyl; of

Y_1 naftyl, antracyl, OR_{11} , $N(R_{16})(R_{17})$, OR_{11a} , $N(R_{18a})(R_{18b})$,

5



10

is;

Y_2 ongesubstitueerd fenyleen of fenyleen dat een tot vier keer gesubstitueerd is met C_1 -

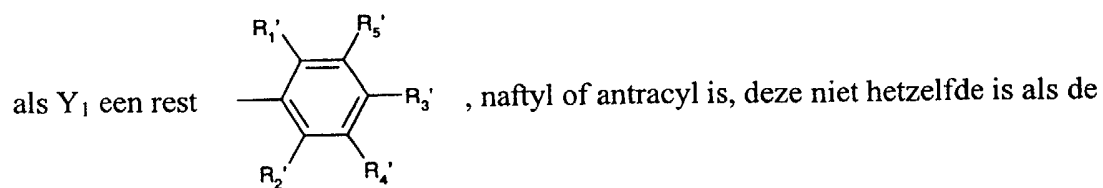
15 C_4 alkyl is;

R_1' en R_2' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_1 en R_2 hebben; en

R_3' , R_4' en R_5' onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenissen als R_3 , R_4 en R_5 hebben;

met dien verstande, dat

20



25

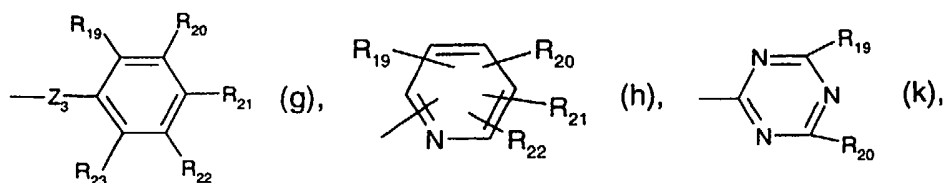
andere benzoylgroep aan het fosforatoom;

Z_1 C_1 - C_{12} alkyl; C_1 - C_4 alkyl dat gesubstitueerd is met fenyl, halogeen of $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}OR_{18}$

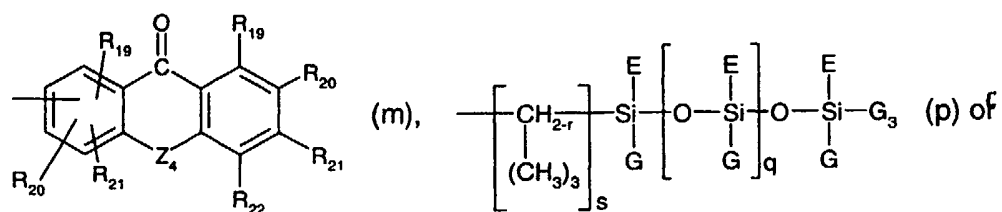
30 is; of

Z_1 ongesubstitueerd C_2 - C_8 alkenyl of C_2 - C_8 alkenyl dat gesubstitueerd is met C_6 - C_{12} aryl, CN, $(CO)OR_{15}$ of $(CO)N(R_{18})_2$ is of

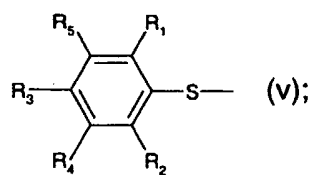
5



10



15

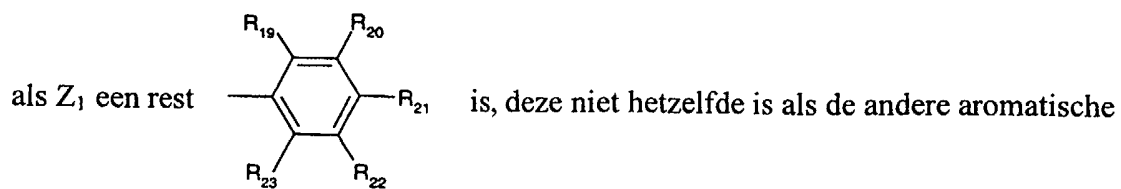


20

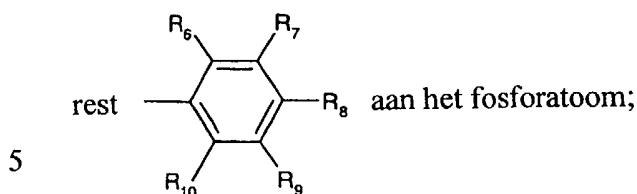
is;

met dien verstande, dat

25



30



Z_3 CH_2 is;

Z_4 S is;

10 r 0 is;

s een getal van 1 tot 4 is;

q een getal van 0 tot 4 is;

E, G, G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkyl dat is gesubstitueerd met chloor zijn;

15

R_{11a} C_1 - C_8 alkyl, gesubstitueerd met OR_{15} , halogeen of $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$, is; of C_2 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 cycloalkyl of C_7 - C_{12} arylalkyl is; of C_6 - C_{10} aryl is dat eventueel een keer of vaker is gesubstitueerd met C_1 - C_4 alkyl;

20 R_{15} C_1 - C_8 alkyl of $(\text{CO})R_{18}$ is;

R_{16} en R_{17} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl; C_2 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 cycloalkyl, fenyl of benzyl zijn; of R_{16} en R_{17} samen C_3 - C_5 alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door O, S of NR_{18} ;

R_{18} C_1 - C_8 alkyl of C_1 - C_8 alkenyl is;

25 R_{18a} en R_{18b} onafhankelijk van elkaar C_1 - C_8 alkyl, gesubstitueerd met OR_{15} , halogeen,

—N=C=A of $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$, zijn; of C_2 - C_8 alkenyl zijn; of C_5 - C_{12} cycloalkyl zijn dat is gesubstitueerd met —N=C=A of $\text{—CH}_2\text{—N=C=A}$ en eventueel verder een keer of vaker is gesubstitueerd met methyl; of C_6 - C_{10} aryl zijn dat eventueel is gesubstitueerd met C_1 - C_4 alkyl en/of —N=C=A ; of C_7 - C_{12} arylalkyl zijn;

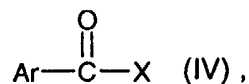
30

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} en R_{23} waterstof, CF_3 , CCl_3 of halogeen zijn.

5. Werkwijze voor de selectieve bereiding van verbindingen met de formule I volgens conclusie 1, door

(1) reactie van een acylhalogenide met de formule IV

5



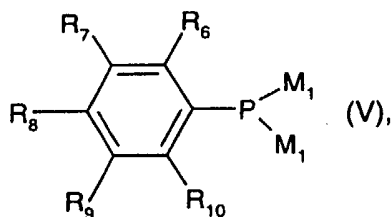
waarbij

Ar is zoals gedefinieerd in conclusie 1 en

10 X Cl of Br is;

met een gedimetaleerd arylfosfine met de formule V

15



waarbij

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1; en

20 M_1 Na, Li of K is;

in een molverhouding van 1:1; en

(2) indien van toepassing, vervolgens hydrolyse als verbindingen met de formule I waarbij M waterstof is verkregen dienen te worden.

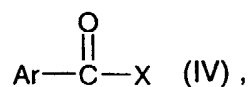
25

6. Toepassing van verbindingen met de formule I als uitgangsmaterialen voor de bereiding van mono- of bisacylfosfinen, mono- of bisacylfosfine-oxiden of mono- of bisacylfosfinesulfiden.

30

7. Werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule II volgens conclusie 2, door

(1) reactie van een acylhalogenide met de formule IV



5

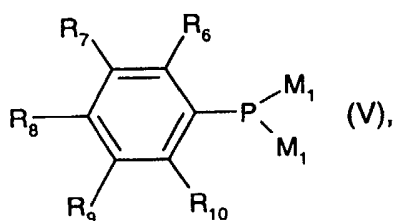
waarbij

Ar is zoals gedefinieerd in conclusie 2 en

X Cl of Br is;

met een gedimetaaleerd arylfosfine met de formule V

10



15

waarbij

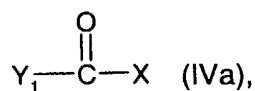
R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ zijn zoals gedefinieerd in conclusie 2; en

M₁ Na, Li of K is;

20

in een molverhouding van ongeveer 1:1;

(2) vervolgens reactie van het product met een acylhalogenide met de formule IVa



25

waarbij

Y₁ is zoals gedefinieerd in conclusie 2; en

X is zoals hierboven gedefinieerd;

met dien verstande, dat het acylhalogenide met de formule IV niet hetzelfde is als het

30

acylhalogenide met de formule IVa;

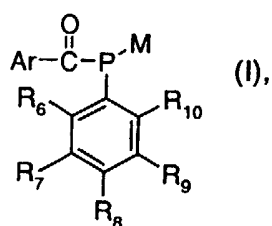
in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

(3) als verbindingen met de formule II waarbij A zuurstof of zwavel is dienen te worden verkregen, vervolgens oxidatie of zwaveling van de verkregen fosfine-verbindingen.

5 8. Werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule II waarbij A zuurstof is en x 1 is, door

(1) reactie van een verbinding met de formule (I) volgens conclusie 1,

10

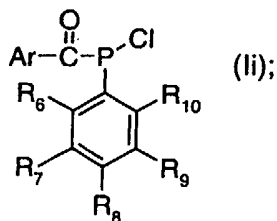


15 waarbij

Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ en R₁₀ zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1,

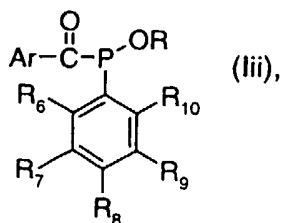
met fosgeen, waarbij het overeenkomstige fosfinechloride (Ii) wordt verkregen

20



25 (2) vervolgens reactie met een alcohol voor het verkrijgen van de verbinding met de formule (Iii)

30

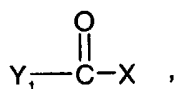


waarbij

R de rest is van een alcohol; en

(3) reactie van de verkregen verbinding met de formule (iii) met een acylhalogenide

5



waarbij

Y_1 is zoals gedefinieerd in conclusie 2, maar niet hetzelfde is als Ar uit de formule (I),

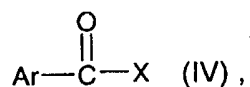
10 en

X Cl of Br is,

voor het verkrijgen van de verbinding met de formule II.

9. Werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule III

15 (1) door reactie van een acylhalogenide met de formule IV



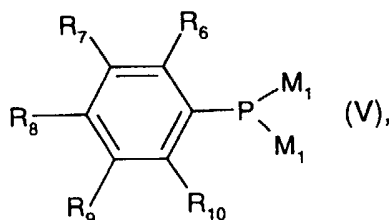
20 waarbij

Ar is zoals gedefinieerd in conclusie 3 en

X Cl of Br is;

met een gedimetaleerd aryfosfine met de formule V

25



30 waarbij

R_6, R_7, R_8, R_9 en R_{10} zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1; en

M_1 Na, Li of K is;

in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

(2) vervolgens reactie van het product met een verbinding met de formule VI

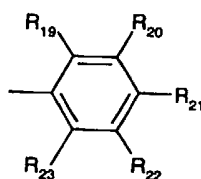
Z_1-X (VI), waarbij

Z_1 is zoals gedefinieerd in conclusie 3, met uitzondering van de groepen (v), (w) en C_1 - C_{24} alkylthio; en

5 X is zoals hierboven gedefinieerd;

10

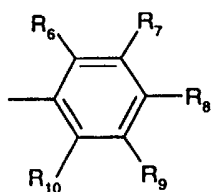
met dien verstande dat als Z_1 een rest



is, deze rest niet hetzelfde

15

is als de rest



van de formule V;

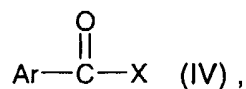
20 in een molverhouding van ongeveer 1:1; en

(3) als verbindingen met de formule III waarbij A zuurstof of zwavel is dienen te worden verkregen, vervolgens oxidatie of zwaveling van de verkregen fosfine-verbindingen.

25 10. Werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule III, volgens conclusie 3, waarbij Z_1 C_1 - C_{24} alkyl is,

(1) door reactie van een acylhalogenide met de formule IV

30



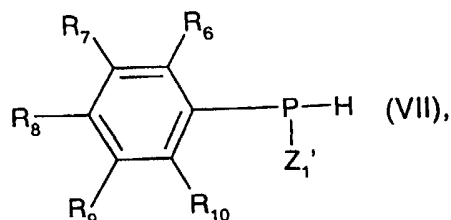
waarbij

Ar is zoals gedefinieerd in conclusie 3 en

X Cl of Br is;

met een asymmetrisch fosfine met de formule VII

5



waarbij

10 R_6, R_7, R_8, R_9 en R_{10} zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1; en

Z_1' C_1 - C_{24} alkyl is;

in een molverhouding van ongeveer 1:1, bij aanwezigheid van een base, voor het verkrijgen van het overeenkomstige acylfosfine; en

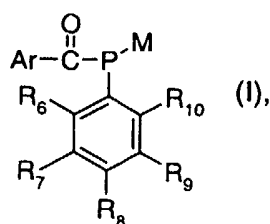
(2) vervolgens oxidatie of zwaveling van het aldus verkregen acylfosfine.

15

11. Werkwijze voor de bereiding van verbindingen met de formule III waarbij A zuurstof is en x 1 is, door

(1) reactie van de verbinding met de formule (I), volgens conclusie 1

20



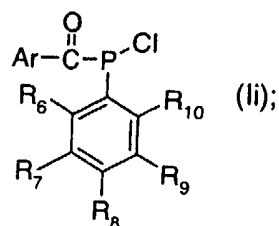
25

waarbij

Ar, M, R_6, R_7, R_8, R_9 en R_{10} zijn zoals gedefinieerd in conclusie 3,

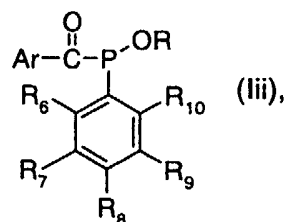
met fosgeen, om het overeenkomstige fosfinechloride (II) te verkrijgen

5



(2) vervolgens reactie met een alcohol voor het verkrijgen van de verbinding met de
10 formule (lii)

15



waarbij

R de rest is van een alcohol; en

20 (3) reactie van de verkregen verbinding met de formule (lii) met een organohalogenide
 Z_1 -X, waarbij

Z_1 is zoals gedefinieerd in conclusie 3, maar niet hetzelfde is als Ar uit de formule (I),
en

X Cl of Br is,

25 voor het verkrijgen van de verbinding met de formule III.

12. Onder invloed van licht hardende samenstelling, omvattende

(a) ten minste een ethenisch onverzadigde, fotopolymeriseerbare verbinding en

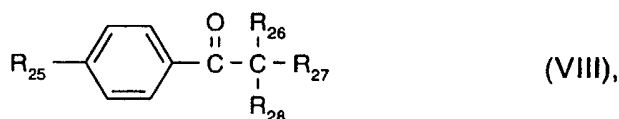
(b) ten minste een verbinding met de formule II of III als fotoinitiator.

30

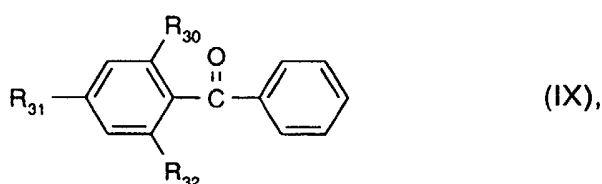
13. Onder invloed van licht hardende samenstelling volgens conclusie 12, die
naast de componenten (a) en (b) verdere fotoinitiatoren (c) en/of verdere toevoegsels
(d) omvat.

14. Onder invloed van licht hardende samenstelling volgens conclusie 13, die als verdere fotoinitiator (c) ten minste een verbinding omvat met de formule VIII, IX, X, XI

5



10



15



20



25

waarbij

R_{25} waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_{29}$, morfolino, SCH_3 ,

30

een groep $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ of een groep $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\right]_n-\text{G}_2$ is;
n een waarde van 2 tot 10 heeft;

G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar eindgroepen van de polymeereenheid, in het bijzonder waterstof of CH_3 , zijn;

R₂₆ hydroxyl, C₁-C₁₆ alkoxy, morfolino, dimethylamino of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl is;

R₂₇ en R₂₈ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₆ alkyl, fenyl, benzyl, C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl zijn; of R₂₇ en R₂₈ samen met het koolstofatoom waar-
5 aan ze gebonden zijn een cyclohexylring vormen;

m een getal van 1-20 is;

waarbij R₂₆, R₂₇ en R₂₈ niet alle tegelijkertijd C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl zijn en

10

R₂₉ waterstof, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ of $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ is;

R₃₀ en R₃₂ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl zijn;

R₃₁ waterstof, methyl of fenylthio is, waarbij de fenylring van de fenylthioreest ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₄ alkyl op de 4-, 2-, 2,4- of 2,4,6-plaats;

15 R₃₃ en R₃₄ onafhankelijk van elkaar C₁-C₂₀ alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl, naftyl of bifenyl zijn, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl en/of C₁-C₁₂ alkoxy, of R₃₃ een S of N bevattende 5 of 6 leden

20

tellende heterocyclische ring is, of $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_{35}$ zijn;

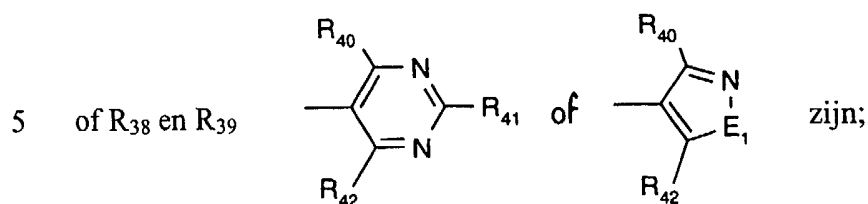
R₃₅ cyclohexyl, cyclopentyl, fenyl, naftyl of bifenyl is, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy, of R₃₅ een S of N bevattende 5 of 6 leden tellende heterocyclische ring is;

25 R₃₆ en R₃₇ onafhankelijk van elkaar ongesubstitueerd cyclopentadienyl zijn of cyclopentadienyl zijn dat een, twee of drie keer is gesubstitueerd met C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ alkoxy, cyclopentyl, cyclohexyl of halogeen; en

R₃₈ en R₃₉ onafhankelijk van elkaar fenyl zijn dat op ten minste een van de twee ortho-plaatsen ten opzichte van de titaan-koolstof-binding gesubstitueerd is met fluoratomen of CF₃, en die aan de aromatische ring, als verdere substituenten, ongesubstitueerd pyr-

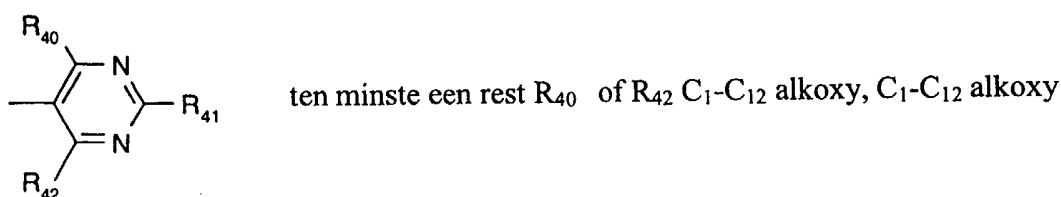
30

rolinyl of pyrrolinyl dat is gesubstitueerd met een of twee C₁-C₁₂ alkyl, di(C₁-C₁₂ alkyl)aminomethyl, morfolinomethyl, C₂-C₄ alkenyl, methoxymethyl, ethoxymethyl, trimethylsilyl, formyl, methoxy of fenyl; of polyoxa-alkyl kan bevatten,



10 R₄₀, R₄₁ en R₄₂ onafhankelijk van elkaar waterstof, halogeen, C₂-C₁₂ alkenyl, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxy dat is onderbroken door een tot vier O-atomen, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, fenoxo, benzyloxy, ongesubstitueerd fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met C₁-C₄ alkoxy, halogeen, fenylthio of C₁-C₄ alkylthio; of bifenyl zijn, waarbij R₄₀ en R₄₂ niet beide tegelijkertijd waterstof zijn en in de rest

15



20

dat is onderbroken door een tot vier O-atomen, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, fenoxo of benzyloxy is;

E₁ O, S of NR₄₃ is; en

R₄₃ C₁-C₈ alkyl, fenyl of cyclohexyl is.

25

15. Toepassing van verbindingen met de formules II en III volgens conclusie 2 of 3 als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie van niet-vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen met ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding door bestraling met licht met een golflengte in het traject van 200 tot 600 nm.

30

16. Werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet-vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen met ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele

binding, die de bestraling van een samenstelling volgens conclusie 12 met licht met een golflengte in het traject van 200 tot 600 nm omvat.

17. Toepassing van een samenstelling volgens conclusie 12 voor de bereiding van
 5 gepigmenteerde en niet-gepigmenteerde oppervlaktebekledingen, drukinkten, zeefdruk-
 inkten, offsetdrukinkten, flexografiedrukinkten, poederlakken, drukplaten, hechtmidde-
 len, dentale samenstellingen, optische golfgeleiders, optische schakelaars, kleurtest-
 systemen, composietmaterialen, glasvezelkabelbekledingen, zeefdrukstencils, resist-
 materialen, kleurfilters, voor de inkapseling van elektrische en elektronische bestandde-
 10 len, voor de productie van magnetische registratiematerialen, van driedimensionale
 voorwerpen onder toepassing van stereolitografie, van fotografische reproducties,
 beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische opnamen, voor de
 bereiding van ontkleuringsmaterialen, in het bijzonder ontkleuringsmaterialen voor
 beeldregistratiematerialen, voor de bereiding van beeldregistratiematerialen onder
 15 toepassing van microcapsules.

18. Werkwijze volgens conclusie 16 voor de bereiding van gepigmenteerde en
 niet-gepigmenteerde oppervlaktebekledingen, drukinkten, zeefdrukinkten, offsetdruk-
 inkten, flexografiedrukinkten, poederlakken, drukplaten, hechtmiddelen, dentale sa-
 20 menstellingen, optische golfgeleiders, optische schakelaars, kleurtestsystemen, compo-
 sietmaterialen, glasvezelkabelbekledingen, zeefdrukstencils, resistmaterialen, kleur-
 filters, voor de inkapseling van elektrische en elektronische bestanddelen, voor de pro-
 ductie van magnetische registratiematerialen, van driedimensionale voorwerpen onder
 toepassing van stereolitografie, van fotografische reproducties, beeldregistratiemate-
 25 riaal, in het bijzonder voor holografische opnamen, voor de bereiding van ontkleu-
 ringsmaterialen, in het bijzonder ontkleuringsmaterialen voor beeldregistratiemateria-
 len, voor de bereiding van beeldregistratiematerialen onder toepassing van microcap-
 sules.

30 19. Bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak is bekleed met een samen-
 stelling volgens conclusie 12.

20. Werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, waarbij een bekleed substraat volgens conclusie 19 wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting en vervolgens de onbelichte gedeelten worden verwijderd met een oplosmiddel.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134899

NL 1017310

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
A	LIOTTA C. L. ET AL.: "The synthesis and reactions of potassium benzoylphosphide, benzoylphosphine and benzoylmethylphosphine" TETRAHEDRON LETTERS., deel 25, nr. 12, 1984, bladzijden 1249-1252, XP002191367 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 * bladzijde 1250 *	1	C07F9/28 C07F9/50 C07F9/53 C07F9/6521 C08F2/50 G03F7/029
A	ISSLEIB K. ET AL.: "Sekundäre Carbonsäurephosphide R-CO-PH-R" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., deel 22b, nr. 7, 1967, bladzijden 784-785, XP001053016 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 * tabel 1 *	1	
Y	GB 2 310 855 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10 September 1997 (1997-09-10) * het gehele document *	2-20	C07F C08F G03F
Y	GB 2 292 740 A (CIBA-GEIGY AG) 6 Maart 1996 (1996-03-06) * het gehele document *	2-20	
Y	EP 0 184 095 A (ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER PRÄPARATE GMBH) 11 Juni 1986 (1986-06-11) * het gehele document *	2-20	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 25 Maart 2002	Vooronderzoeker (EOB) Beslier, L
CATEGORIE VAN DE VERMELENDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

EOB FORM 02 83 (P0414)



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134899

NL 1017310

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
Y	EP 0 615 980 A (CIBA-GEIGY AG) 21 September 1994 (1994-09-21) * het gehele document *	2-20	
P,X	WO 00 32612 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 8 Juni 2000 (2000-06-08) * het gehele document *	1-20	
			Onderzochte gebieden van de techniek
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 25 Maart 2002	Vooronderzoeker (EOB) Beslier, L
CATEGORIE VAN DE VERMELENDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

2

EOB FORM 02.83 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134899
NL 1017310

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

25-03-2002

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
GB 2310855 A	10-09-1997	AT 404729 B	25-02-1999
		AT 36297 A	15-06-1998
		BE 1011437 A5	07-09-1999
		BR 9701154 A	15-12-1998
		CA 2198803 A1	04-09-1997
		CH 691970 A5	15-12-2001
		DE 19708294 A1	11-09-1997
		DK 21797 A	05-09-1997
		ES 2132018 A1	01-08-1999
		FR 2745575 A1	05-09-1997
		IT MI970460 A1	03-09-1998
		JP 10029997 A	03-02-1998
		NL 1005424 C2	22-03-1999
		NL 1005424 A1	05-09-1997
		NO 970962 A	05-09-1997
		SE 9700616 A	04-11-1997
		SG 55281 A1	21-12-1998
		TW 408136 B	11-10-2000
		US 6284813 B1	04-09-2001
		US 6020528 A	01-02-2000
		ZA 9701810 A	16-09-1997
GB 2292740 A	06-03-1996	AT 402298 B	25-03-1997
		AT 147195 A	15-08-1996
		AU 700479 B2	07-01-1999
		AU 3028695 A	09-05-1996
		BE 1010179 A4	03-02-1998
		BR 9503915 A	17-09-1996
		CA 2157342 A1	03-03-1996
		CH 689774 A5	29-10-1999
		CN 1130632 A	11-09-1996
		CZ 9502236 A3	13-03-1996
		DE 19532358 A1	07-03-1996
		FR 2724172 A1	08-03-1996
		IT MI951851 A1	04-03-1996
		JP 8081481 A	26-03-1996
		NL 1001124 C2	13-05-1997
		NL 1001124 A1	04-03-1996
		SE 510489 C2	31-05-1999
		SE 9503022 A	03-03-1996
		SG 28300 A1	01-04-1996
		SK 107395 A3	04-11-1998
		TW 381106 B	01-02-2000
		US 5965776 A	12-10-1999
		US 5767169 A	16-06-1998
		ZA 9507404 A	17-04-1996

EPO FORM P0466

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134899
NL 1017310

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

25-03-2002

In het rapport genoemd octroolgeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 184095	A	11-06-1986	DE 3443221 A1	05-06-1986
			AT 44383 T	15-07-1989
			DE 3571322 D1	10-08-1989
			EP 0184095 A2	11-06-1986
			JP 1823012 C	10-02-1994
			JP 5029234 B	28-04-1993
			JP 61130296 A	18-06-1986
			US 4792632 A	20-12-1988
			US 4737593 A	12-04-1988
EP 615980	A	21-09-1994	AT 210155 T	15-12-2001
			AU 682334 B2	02-10-1997
			AU 5775394 A	22-09-1994
			BR 9401197 A	18-10-1994
			CA 2119206 A1	19-09-1994
			DE 59409985 D1	17-01-2002
			EP 0615980 A2	21-09-1994
			JP 6298818 A	25-10-1994
			US 5534559 A	09-07-1996
			ZA 9401879 A	19-09-1994
WO 0032612	A	08-06-2000	AU 1384500 A	19-06-2000
			CN 1328564 T	26-12-2001
			CZ 20011875 A3	12-09-2001
			WO 0032612 A1	08-06-2000
			EP 1135399 A1	26-09-2001