

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. C07F 9/50 (2006.01)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0066077 2006년06월15일
--	------------------------	--------------------------------

(21) 출원번호	10-2006-7002067	(87) 국제공개번호	WO 2005/014606
(22) 출원일자	2006년01월27일	국제공개일자	2005년02월17일
번역문 제출일자	2006년01월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2004/008497		
국제출원일자	2004년07월29일		

(30) 우선권주장	03016649.0	2003년07월31일	유럽특허청(EPO)(EP)
------------	------------	-------------	----------------

(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 독일 테-67056 루트빅샤펜
----------	----------------------------------

(72) 발명자	후텐로흐 올리버 독일 68809 노일루스하임 아혼백 14 마아제 마티아스 독일 67346 스파이어 암 클리펠스토르 4 플라스 토니 독일 67112 무터슈타트 린덴슈트라쎄 13 베르너 위르겐 독일 67098 바트 뒤르크하임 잘리넨슈트라쎄 53
----------	---

(74) 대리인	강승옥 김성기
----------	------------

심사청구 : 없음

(54) 아실포스핀의 제조 방법

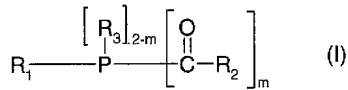
요약

하기 화학식(I)의 아실포스핀의 제조방법으로서,

(1) 하기 화학식(II)의 유기 인 할라이드를 용매 중 활성화제의 존재 하에 알칼리 금속(알칼리 금속은 용매 중 $\leq 500 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 알칼리 금속 입자의 분산물 형태로 존재함)과 반응시키고,

(2) 하기 화학식(III)의 산 할라이드와 후속 반응시킴으로써 화학식(I)의 아실포스핀이 제조되며, 상기 방법이 중간체의 단 리 없이 수행되는 것인 방법:

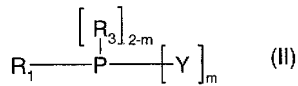
[화학식 I]



식 중, m은 1 또는 2 이고;

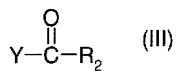
R_1 , R_2 , 및 R_3 는 지방족 또는 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 잔기이다.

[화학식 II]



식 중, Y는 Br 또는 Cl 이다.

[화학식 III]



바람직하게는, R_1 , R_2 , 및 R_3 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 및 바이페닐이며, 이들은 비치환되거나, 1 내지 5개의 할로젠, C_1 - C_8 알킬 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 치환된다. 가장 바람직하게는 R_1 및 R_3 은 페닐이고 R_2 는 2,4,6-트리메틸페닐이다. 알칼리 금속은 바람직하게는 나트륨이고, 활성화제는 바람직하게는 클로로벤젠 및/또는 n-부탄올이다.

명세서

기술분야

본 발명은 아실포스핀의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

모노- 및 비스아실포스핀은 모노- 및 비스아실포스핀 옥사이드 또는 모노- 및 비스아실포스핀 설파이드 화합물을 제조할 때 수득되는 중간체로서 당업계에 현재 공지되어 있다. 이러한 옥사이드 및 설파이드는 에틸렌성 불포화 화합물의 광유도 중합에서 반응성 개시제로서 다양하게 응용할 수 있다.

US 4,298,738 는 디오르가닐포스핀 클로라이드와 알콜과의 반응 및 반응 생성물과 산 할라이드와의 후속 반응을 통한 모노아실포스핀 옥사이드의 제조 방법을 개시한다. EP-A 00 40721 에서는, 모노아실포스핀을 산 할라이드와 리튬 디오르가닐포스핀, 디오르가닐포스핀 또는 디오르가닐트리알킬실릴포스핀과의 반응으로부터 수득한다.

문헌[Angew. Makromol. Chem. 199 (1992), 1-6, S. Banerjee et al.]은 디리튬페닐포스핀과 테레프탈로일 클로라이드와의 반응을 통한 폴리(테레프탈로일포스핀)의 제조를 기술한다.

문헌[Chem. Ber. 92 (1959), 3183-3189, Issleib et al.]은 나트륨 디페닐포스핀과 아세틸 클로라이드와의 반응을 통한 아세틸 디페닐포스핀의 제조를 기술한다.

US 5,472,992 는, 특히, 염기의 존재 하에 포스핀과 대응하는 산 클로라이드와의 반응 및 형성된 비스아실포스핀의 후속 산화를 통한 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제의 제조를 수행한다.

이러한 화합물들의 우수한 광개시제 특성에 기인하여 모노- 및 비스아실포스핀 옥사이드의 기술이 더욱 중요해지고 있기 때문에, 요구되는 중간체, 특히 대응하는 모노 및 비스아실포스핀 뿐만 아닌, 옥사이드 및 설파이드 최종 생성물의 제조를 위한 덜 수고스럽고 보다 실용적인 방법에 대한 요구가 있다.

WO 00/32612는 휘발성, 나쁜 냄새, 독성 및 공기과 불에 대한 민감성 때문에 바람직하지 못한 포스핀 유리체 (R_2 -PH, R -PH₂)의 사용을 피할 수 있는 방법을 기술한다. 상기 방법은 출발 물질이 덜 휘발성이고, 덜 독성이며, 공기에서 덜 민감한, 모노할로게노포스핀 또는 P,P-디할로게노포스핀인, 모노- 및 비스아실포스핀의 제조를 위한 원팟(one-pot) 방법이다. 유기 인 할라이드는 촉매의 존재 하에서 알칼리 금속과 반응하여 금속화된 포스핀을 생성하며, 이는 후속적으로 산 할라이드와 반응하여 아실 포스핀을 생성한다.

발명의 상세한 설명

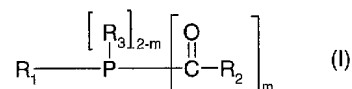
본 발명의 목적은 WO 00/32612에 기술된 방법을 개선하는 것이다.

하기 화학식(I)의 아실포스핀의 제조방법으로서,

(1) 하기 화학식(II)의 유기 인 할라이드를 용매 중 활성화제의 존재 하에 알칼리 금속(알칼리 금속은 용매 중 $\leq 500 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 알칼리 금속 입자의 분산물 형태로 존재함)과 반응시키고,

(2) 하기 화학식(III)의 산 할라이드와 후속 반응시킴으로써 화학식(I)의 아실포스핀이 제조되며, 상기 방법이 중간체의 단리 없이 수행되는 것인 방법이다:

화학식 1



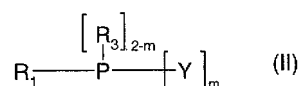
식 중, m은 1 또는 2 이고;

R_1 은 C_1 - C_{18} 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C_2 - C_{18} 알킬, 페닐 치환된 C_1 - C_4 알킬, C_2 - C_8 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로젠, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_8 알킬티오 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 치환되며;

R_2 는 C_1 - C_{18} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{18} 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 4개의 C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오 및/또는 할로젠으로 치환되며;

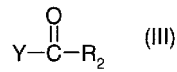
R_3 은 C_1 - C_{18} 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C_2 - C_{18} 알킬, 페닐 치환된 C_1 - C_4 알킬, C_2 - C_8 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로젠, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_8 알킬티오 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 치환된다.

화학식 2



식 중, R_1 , R_3 및 m 은 상기 언급된 의미를 가지며; Y 는 Br 또는 Cl 이다.

화학식 3



식 중, R_2 및 Y 는 상기 언급된 의미를 가진다.

C_1-C_{18} 알킬은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어, C_1-C_{12} -, C_1-C_{13} -, C_1-C_6 -, 또는 C_1-C_4 -알킬이다. 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이며; C_1-C_{12} , C_1-C_8 및 C_1-C_4 알킬은 또한 선형 또는 분지형이고, 예를 들어, 대응하는 수의 탄소 원자 이하의 상기 언급된 의미를 가진다.

C_2-C_{18} 알킬은, 비연속성 -O-에 의해 1회 또는 수회 게재되는데, 예를 들어, 1-9 회, 예를 들어 1-7, 1-5, 1-3 또는 1 또는 2회 -O-에 의해 게재되며, 상기 O 원자는 항상 하나 이상의 메틸렌기에 의해 게재된다. 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 따라서 수득된 구조 단위는, 예를 들어, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$ (식 중, $y=1-8$), $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 이다.

페닐-치환된 C_1-C_4 -알킬은 보통 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질, 페닐부틸 또는 α , α -디메틸벤질, 바람직하게는 벤질이다.

C_2-C_{18} 알케닐 라디칼은 단일- 또는 다중불포화, 선형 또는 분지형이고, 예를 들어, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 프로페닐, 부테닐, 펜타디에닐, 헥세닐 또는 옥테닐, 바람직하게는 알릴이다. R_2 는 C_2-C_{18} 알케닐로 정의되며 보통 C_2-C_8 , C_2-C_6 , 바람직하게는 C_2-C_4 알케닐이다.

C_5-C_{12} 시클로알킬은, 예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸, 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸 및 시클로헥실, 보다 바람직하게는 시클로헥실 이며; C_3-C_{12} 시클로알킬은 추가로 예를 들어 시클로프로필이다.

C_1-C_{18} 알콕시는 선형 또는 분지형 라디칼이며 보통 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시, tert-부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 2,4, 4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시 또는 옥틸옥시, 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시, tert-부틸옥시, 가장 바람직하게는 메톡시이다.

할로젠은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도, 바람직하게는 클로로 및 브로모, 가장 바람직하게는 클로로이다.

O-, S- 또는 N-함유 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리의 예는 푸르일, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리딜이 있다. 언급된 헤테로시클릭 라디칼은 1 내지 5개, 예를 들어 하나 또는 두개의, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 알킬, 할로젠 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 치환된다. 이러한 화합물의 예는 디메틸피리딜, 디메틸피롤릴 또는 메틸푸르일이 있다.

치환된 페닐, 나프틸 또는 바이페닐은 1 내지 5개, 예를 들어 하나, 두개, 세개 또는 4개, 바람직하게는 하나, 두개 또는 세개의, 예를 들어 선형 또는 분지형 C_1-C_8 알킬, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된다.

페닐, 나프틸 및 바이페닐에 대한 바람직한 치환체는 C_1-C_4 알킬, 바람직하게는 메틸, C_1-C_4 알콕시, 보다 바람직하게는 메톡시, 및 클로로이다. 특히 바람직한 치환체는, 예를 들어, 2,4,6-트리메틸페닐, 2,6-디클로로페닐, 2,6-디메틸페닐 또는 2,6-디메톡시페닐이다.

R_2 는, 예를 들어, 페닐, 바람직하게는 2,4,6-트리메틸페닐, 2,6-디메틸페닐 또는 2,6-디메톡시페닐, 가장 바람직하게는 2,4,6-트리메틸페닐이다.

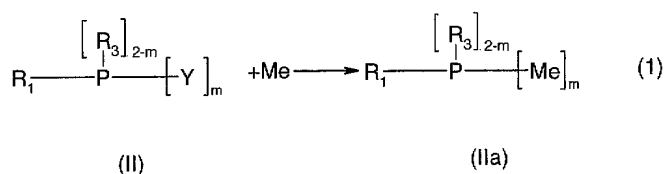
R_1 및 R_3 는 바람직하게는 비치환된 페닐 또는 C_1 - C_4 알킬 치환된 페닐, 가장 바람직하게는 페닐이다.

C_1 - C_4 알콕시페닐은 1 내지 4개의 알콕시 라디칼로 치환된 페닐이며, 예를 들어 2,6-디메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 프로폭시페닐 또는 부톡시페닐이다.

본원의 상세한 설명 및 청구항의 범위 내에서, "및/또는"은 정의된 대안물 중 하나 (치환체) 뿐만 아니라, 정의된 대안물 중 상이한 수개 (치환체), 즉 상이한 대안물들 (치환체)의 혼합물이 함께 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

본원의 상세한 설명 및 청구항의 범위 내에서, "이상"은 "하나" 또는 "하나 이상", 예를 들어 하나 또는 두개 또는 세개, 바람직하게는 하나 또는 두개로서 정의된다.

모노- 및 비스아실포스핀의 제조를 위한 본 발명의 방법에서, 유기 인 할라이드(II)는 먼저 알칼리 금속과 반응하며, 상기 금속화된 포스핀(IIa)은 다른 중간단계를 통해 형성된다:



식 중, R_1 , R_3 및 m 은 상기 언급한 의미를 가지며, Me는 알칼리 금속이다.

적절한 알칼리 금속은, 예를 들어, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다. 본 발명의 방법에서 이러한 금속들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 리튬, 나트륨 또는 칼륨을 사용하는 경우, 비스아실포스핀의 제조를 위해서는 4 내지 8 원자 당량의 알칼리 금속을, 모노아실포스핀의 제조를 위해서는 2 내지 4 원자 당량의 알칼리 금속을 사용하는 것이 유용하다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 나트륨을 알칼리 금속으로 사용한다.

유기 인 할라이드와 알칼리 금속과의 반응(1)을 용매에서 수행한다. 지방족 또는 방향족 용매가 적절한 용매로 알려져 있다. 적절한 용매는, 예를 들어, 알칸 예컨대 펜탄, 헥산, 페트롤륨 에테르 및 리그로인, 시클로알칸 예컨대 시클로헥산 및 테칼린, 방향족 탄화수소 예컨대 톨루엔, 에틸 벤젠 및 테트라린, 지방족, 방향족 및 혼성 지방족-방향족 에테르, 예컨대 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디부틸에테르, 메틸페닐에테르 및 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 및 디옥산이 있다. 톨루엔 및 에틸 벤젠이 바람직하게 사용된다. 반응 온도는 바람직하게는 -20°C 내지 $+160^\circ\text{C}$, 예를 들어 80°C 내지 120°C 의 범위이다.

반응(1)이 수행될 때 알칼리 금속 Me은 $\leq 500 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $\leq 200 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $\leq 50 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태로 반응 매질에 존재하는 것이 본 발명의 필수적인 특징이다. 알칼리 금속 입자의 평균 입자 크기 하한은 일반적으로 약 $1 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이다. 특정 평균 입자 크기를 갖는 알칼리 금속 입자는 용융된 알칼리 금속을 분산 장치, 바람직하게는 터빈 교반기 또는 반응 혼합 펌프를 이용하여 반응 매질에서 분산시킴으로써 바로 제조될 수 있다. 용매 중 알칼리 금속의 분산물은 상기 열거된 용매 중 하나 이상의 용매에 알칼리 금속을 첨가하고, 이 혼합물을 알칼리 금속의 용융점 이상의 온도로 가열하고, 상기 혼합물을 고속 터빈 교반기로 격심하게 교반함으로써 적절한 방법에 의해 제조한다. 용매 중 알칼리 금속을 분산시킬 때 사용되는 온도는 일반적으로: $\geq 95^\circ\text{C}$, 예를 들어 나트륨에 대해서는 95°C 내지 200°C , $\geq 64^\circ\text{C}$, 예를 들어 칼륨에 대해서는 64°C 내지 200°C , $\geq 180^\circ\text{C}$, 예를 들어 리튬에 대해서는 180°C 내지 250°C 이다. 알칼리 금속의 용융점 미만으로 냉각되고 유지될 수 있는 안정한 분산물이 수득된다. 본 발명의 한 구체예에서, 알칼리 금속 분산물은 별개로 제조되고, 냉각되며, 이어서 반응 용기로 옮겨져 유기 인 할라이드와 반응하여 금속화된 포스핀(IIa)을 생성한다.

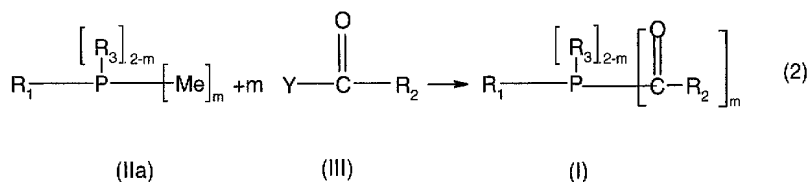
유기 인 할라이드와 알칼리 금속과의 반응(1)은 활성화제의 존재 하에 수행된다. 적절한 활성화제는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알콜, 바람직하게는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec.-부탄올 및 tert.-부탄올, 보다 바람직하게는 n-부탄올, 방향족 클로로탄화수소, 바람직하게는 클로로벤젠, 지방족 클로로탄화수소, 바람직하게는 1-클로로펜탄, 방향족 브로모탄화수소, 바람직하게는 브로모벤젠, 및 지방족 브로모탄화수소이다. 두개 이상의 상이한 활성화제가 사용될 수 있으며, 반응의 다른 단계에서 첨가될 수 있다. 가장 바람직한 활성화제는 n-부탄올 및 클로로벤젠이다.

반응 혼합물에 존재하는 각 활성화제는 알칼리 금속의 양에 대해 0.01 내지 20 몰%로 존재한다.

클로로벤젠 또는 1-클로로펜탄이 활성화제로 사용되는 경우, 이는 알칼리 금속의 양에 대해 일반적으로 0.1 내지 20 몰%, 바람직하게는 1 내지 10 몰%, 보다 바람직하게는 3 내지 7 몰%의 양으로 첨가된다. 지방족 알콜이 활성화제로 사용되는 경우, 이는 알칼리 금속의 양에 대해 일반적으로 0.01 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.05 내지 1 몰%의 양으로 첨가된다.

유용하게는, 상기 열거된 용매 중 하나 이상일 수 있는 용매에 임의로 용해되는 유기 인 할라이드는, 활성화제의 존재 하에 알칼리 금속 분산물에 연속적으로 첨가된다. 추가의 활성화제가 더 늦은 반응 단계에서 첨가될 수 있다. 특히 바람직한 본 발명의 구체예에서, 나트륨이 알칼리 금속으로서, 클로로벤젠 및 n-부탄올이 활성화제로서 상기 특정된 양으로 사용된다. 유기 인 할라이드의 첨가가 시작될 때 클로로벤젠이 알칼리 금속 분산물 중의 제1 활성화제로서 존재한다. 반응을 멈추고 가열을 시작할 때까지 유기 인 할라이드를 첨가한다. 이 시점에서, n-부탄올을 제2 활성화제로서 첨가하고, 유기 인 할라이드를 계속 첨가하였다. 제2 활성화제를 첨가한 후 다시 반응을 시작하여 가열하고, 반응을 계속 진행하였다. n-부탄올은 모두 한번에 또는 유기 인 할라이드와 함께 연속적으로 첨가할 수 있다.

상기 기술된 바와 같이 수득된 금속화된 포스핀(IIa)을 다음 반응 단계(2)에서 산 할라이드(III)와 반응하여 모노- 또는 비스아실포스핀(I)을 생성시킨다:



R₁, R₂, R₃, Me 및 m 은 상기 언급한 의미를 가진다. Y는 브로모 또는 클로로, 바람직하게는 클로로이다.

사용된 용매는, 예를 들어, 상기 첫번째 단계에서 사용된 것들과 동일하다. 그러나, 증류에 의해 첫번째 단계에서 사용된 용매를 제거하여 다른 용매에서 잔류물을 취한 후 이를 가공하는 것도 가능하다.

이전 단계에서와 동일한 용매, 가장 바람직하게는 톨루엔 또는 에틸벤젠 중에서 작업하는 것이 바람직하다.

산 할라이드와의 반응에서의 반응 온도는 -20℃ 내지 +120℃의 범위인 것이 유용하다.

화학식(I)의 모노- 또는 비스아실포스핀은 당업자에게 공지된 통상적인 기술적 방법, 예를 들어 용매의 증발 또는 증류 및/또는 결정화에 의해 분리될 수 있다. 마찬가지로, 정제의 통상적인 방법, 예를 들어 결정화, 증류 또는 크로마토그래피가 사용될 수 있다. 유용하게는, 물을 염화나트륨을 제거하기 위해 반응 혼합물에 첨가하며, 상기 수상을 분리 제거하고 생성물을 용매의 증류 제거 및/또는 생성물의 결정화를 이용하여 유기상으로부터 분리한다. 생성물을 통상적인 방법, 예를 들어 적절한 용매로부터의 재결정화로 추가로 정제할 수 있다.

그러나, 포스핀은 또한 분리없이 반응하여 대응하는 모노- 또는 비스아실포스핀 옥사이드 또는 모노- 또는 비스아실포스핀 설파이드로 될 수 있다.

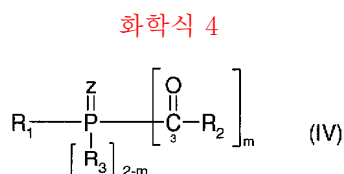
사용된 치환체에 따라, 이성질체 혼합물은 본 발명의 방법으로 형성될 수 있다.

본 발명의 방법을 이용하면 하나의 반응 단계로 모노- 및 비스아실포스핀을 함께 제조할 수 있다.

본 발명의 방법을 이용하면 추가로 지방족 및 방향족 모노아실포스핀의 혼합물 또는 지방족 및 방향족 비스아실포스핀의 혼합물을 제조하는 것도 가능하다. 화학식(II)의 화합물(여기에서, R_1 은 지방족 라디칼임), 화학식(II)의 화합물(여기에서 R_1 은 방향족 라디칼임)의 혼합물은, 상기 경우에서 사용된다.

출발 물질로 사용된 산 할라이드(III)는 공지된 물질로, 일부는 시판되고, 또는 공지된 화합물과 유사하게 제조될 수 있다.

반응(2)에서 수득된 화학식(I)의 아실포스핀으로부터, 하기 화학식(IV)의 아실포스핀 옥사이드 및 아실포스핀 설파이드가 산화 또는 화학식(I)의 아실포스핀의 황과의 반응에 의해 제조될 수 있다:



식 중, R_1 , R_2 , R_3 및 m 은 청구항 제1항에 언급된 의미를 가지며,

Z 는 O 또는 S이다.

화학식(I)의 아실포스핀으로부터 아실포스핀 옥사이드 및 아실포스핀 설파이드를 제조하는 방법이 WO00/32612에 상세히 기술되어 있다.

하기 실시예로 본 발명을 상세히 설명한다.

실시예

실시예 1: 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀의 제조

(클로로벤젠 및 n-부탄올에 의한 활성화, 교반기-유형: 터빈 교반기)

불활성 대기 하에서 수분을 제거하고 톨루엔 (100 ml)중 나트륨 (11.5 g; 0.50 mol)의 분산물을 11000 rpm로 105℃에서 고속 터빈 교반기로 교반하여 주 입자 크기가 50 μ m 미만으로 만듦으로써 제조한다. 상기 혼합물을 교반없이 30-35℃로 냉각시켰다. 이후 터빈 교반기를 다시 구동시키고 클로로벤젠 (2.8 g; 0.025 mol)을 적가하고 플라스크의 내용물을 45-50℃로 가온하였다. 생성된 흑색의 현탁액을 100℃로 가열하고 P,P-디클로로페닐포스핀 (19.7 g, 0.11 mol)을 발열 거동을 가지는 상기 온도에서 적가하였다. P,P-디클로로페닐포스핀 전체량의 1/4을 첨가한 후, 반응을 중지하여 가열을 시작하였다. 이 시점에서 n-부탄올 (0.05 ml)을 첨가하고 발열 반응을 다시 시작하였다. P,P-디클로로페닐포스핀 나머지 모두를 첨가하여 발열성으로 유지하였다. 생성된 녹색의 현탁액을 100-110℃에서 30분간 교반하였다. 상기 혼합물을 75℃로 냉각하고 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드 (43.8 g; 0.24 mol)을 상기 온도에서 30분간 걸쳐 적가하였다. 발열 반응이 관찰되었다. 갈색의 현탁액에 톨루엔 (200 ml)을 첨가하고 혼합물을 70-85℃에서 60분간 교반하였다. 혼합물을 물(150 ml)로 가수 분해하고 상들을 분리하였다. 생성물 상을 ^{31}P -NMR로 분석하였다. 이는 85-90% 순도를 갖는 목적하는 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀을 보여주었다.

비교예 1: 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀

(클로로벤젠 및 n-부탄올에 의한 활성화, 교반기-유형: 표준 블레이드 교반기)

불활성 대기 하에서 수분을 제거하고 톨루엔 (200 ml)중 나트륨 (11.2 g; 0.50 mol)의 분산물을 1500 rpm로 105℃에서 표준 블레이드 교반기로 교반하여 주 입자 크기가 950 μ m으로 만듦으로써 제조한다. 상기 혼합물을 교반없이 30-35℃로 냉각시켰다. 이후 교반기를 300 rpm으로 다시 구동시키고 클로로벤젠 (2.93 g, 0.026 mol)을 아무런 시각적 효과 없이 적가하였다. 이후 n-부탄올 (0.1 ml)을 첨가하고 상기 혼합물을 45-50℃로 가열하여 흑색의 현탁액을 생성하였다. 이 현탁액을 100℃로 가열하고 P,P-디클로로페닐포스핀 (20.4 g, 0.114 mol)을 발열 거동을 가지는 상기 온도에서 적가하였다.

P,P-디클로로페닐포스핀 전체량의 1/4을 첨가한 후, 반응을 중지하여 가열을 시작하였다. 이 시점에서 n-부탄올 (0.05 ml)을 첨가하고 발열 반응을 다시 시작하지 않았다. n-부탄올 (0.05 ml)의 첨가를 반복하고 발열 반응을 다시 시작하였다. P,P-디클로로페닐포스핀 나머지 모두를 첨가하여 발열성으로 유지하였다. 생성된 갈색의 현탁액을 95-105℃에서 60분 간 교반하였다. 상기 혼합물을 75℃로 냉각하고 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드 (45.85 g; 0.251 mol)을 상기 온도에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 발열 반응은 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드의 총량의 첫 10%에 대해서만 관찰가능하였다. 상기 현탁액을 90℃에서 90분간 교반하였다. 상기 혼합물을 물(200 ml)로 가수 분해하고 상들을 분리하였다. 생성물 상을 ^{31}P -NMR 로 분석하였다. 이는 미량(약 1%)의 목적하는 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀을 보여주었다.

실시예 2: 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드

(n-부탄올에 의해서만 활성화, 교반기-유형: 터빈 교반기)

불활성 대기 하에서 수분을 제거하고 톨루엔 (100 ml)중 나트륨 (11.5 g; 0.50 mol)의 분산물을 105℃에서 고속 터빈 교반기로 교반하여 제조한다. 100℃에서 추가로 교반하면서, n-부탄올 (0.05 ml)을 첨가하였다. 생성된 회색의 현탁액에 P,P-디클로로페닐포스핀 (21.5 g, 0.12 mol)을 일정한 발열성 가열과 함께 20분에 걸쳐 적가하였다. 상기 혼합물을 이후 100-110℃에서 30분간 교반하고 톨루엔 (100 ml)을 첨가하였다. 이후 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드 (49.3 g, 0.27 mol)을 70-80℃에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드의 첫 20%의 첨가 동안만 발열 반응이 관찰가능하였다. 반응 온도를 85℃로 상승시키고 후에 110℃로 상승시켜 발열 반응을 허용하게 하였다. 반응 혼합물을 110℃에서 30분간 교반하였다. 온도를 40℃로 낮추고 H_2O_2 (30%, 17.0 g, 0.15 mol) 및 물 (150 ml)을 적가하였다. 반응을 40 내지 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 상들을 분리하였다. 생성물 상을 ^{31}P -NMR 로 분석하였다. 이는 25% 순도를 갖는 목적하는 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀을 보여주었다.

(57) 청구의 범위

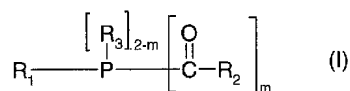
청구항 1.

하기 화학식(I)의 아실포스핀의 제조방법으로서,

(1) 하기 화학식(II)의 유기 인 할라이드를 용매 중 활성화제의 존재 하에 알칼리 금속(알칼리 금속은 용매 중 $\leq 500 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 알칼리 금속 입자의 분산물 형태로 존재함)과 반응시키고,

(2) 하기 화학식(III)의 산 할라이드와 후속 반응시킴으로써 화학식(I)의 아실포스핀이 제조되며, 상기 방법이 중간체의 단리 없이 수행되는 것인 방법:

[화학식 I]



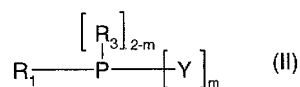
식 중, m은 1 또는 2 이고;

R_1 은 C_1 - C_{18} 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C_2 - C_{18} 알킬, 페닐 치환된 C_1 - C_4 알킬, C_2 - C_8 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로젠, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_8 알킬티오 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 치환되며;

R₂는 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 4개의 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오 및/또는 할로젠으로 치환되며;

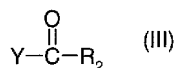
R₃은 C₁-C₁₈ 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C₂-C₁₈ 알킬, 페닐 치환된 C₁-C₄ 알킬, C₂-C₈ 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로젠, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₈ 알킬티오 및/또는 C₁-C₈ 알콕시로 치환된다.

[화학식 II]



식 중, R₁, R₃ 및 m 은 상기 언급된 의미를 가지며; Y는 Br 또는 Cl 이다.

[화학식 III]



식 중, R₂ 및 Y는 상기 언급된 의미를 가진다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 페닐, 나프틸 및 바이페닐이며, 상기는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로젠, C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시로 치환되는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, R₁ 및 R₃은 페닐이고 R₂는 2,4,6-트리메틸페닐인 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속은 나트륨인 것인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화제는 클로로벤젠 및/또는 n-부탄올인 것인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속을 고속 터빈 교반기를 이용하여 용매 중에 분산시키는 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 4 내지 8 원자 당량의 알칼리 금속을 화학식(I)(여기에서, m은 2임)의 화합물 제조용으로 사용하고, 2 내지 4 원자 당량의 알칼리 금속을 화학식(I)(여기에서 m은 1임)의 화합물 제조용으로 사용하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 인 할라이드(II)와 알칼리 금속과의 반응(1)을 -20°C 내지 $+160^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행하는 것인 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 금속화된 포스핀과 산 클로라이드(III)와의 반응(2)을 -20°C 내지 $+120^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하는 것인 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 단계 (1) 및 (2)를 용매로서 톨루엔 또는 에틸 벤젠 중에서 수행하는 것인 방법.