

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

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

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

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

(71) 출원인
 바스프 악티엔게젤샤프트
 독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자
 후텐로흐 올리버
 독일 68809 노일루스하임 아흔백 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

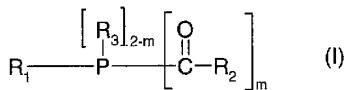
요약

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 단리 없이 수행되는 것인 방법:

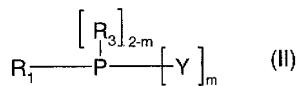
[화학식 I]



식 중, m은 1 또는 2 이고;

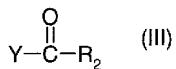
R_1 , R_2 , 및 R_3 는 지방족 또는 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 잔기이다.

[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 할로겐, 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 00/32612 는 휘발성, 나쁜 냄새, 독성 및 공기와 불에 대한 민감성 때문에 바람직하지 못한 포스핀 유리체 (R_2-PH , $R-PH_2$)의 사용을 피할 수 있는 방법을 기술한다. 상기 방법은 출발 물질이 덜 휘발성이고, 덜 독성이며, 공기에 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

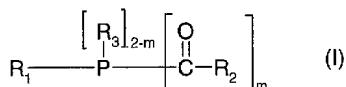
본 발명의 목적은 WO 00/32612 에 기술된 방법을 개선하는 것이다.

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 $\leq 500 \mu m$ 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



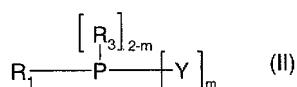
식 중, m 은 1 또는 2 이고;

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 할로겐, 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 할로겐으로 치환되며;

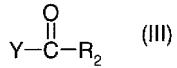
R_3 은 C_1-C_{18} 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C_2-C_{18} 알킬, 페닐 치환된 C_1-C_4 알킬, C_2-C_8 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 O-, S- 또는 N-함유 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로겐, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_8 알킬티오 및/또는 C_1-C_8 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 -0-에 의해 1회 또는 수회 게재되는데, 예를 들어, 1-9 회, 예를 들어 1-7, 1-5, 1-3 또는 1 또는 2회 -0-에 의해 게재되며, 상기 O 원자는 항상 하나 이상의 메틸렌기에 의해 개재된다. 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 따라서 수득된 구조 단위는, 예를 들어, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ (식 중, $y=1-8$), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 또는 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 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 시클로헥실이며; 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.

할로겐은 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, 할로겐 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 할로겐에 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.

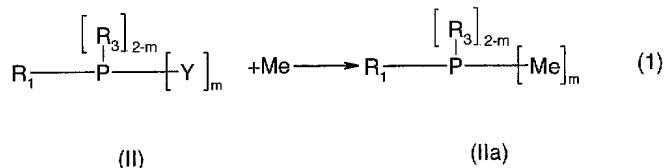
R_1 및 R_3 은 바람직하게는 비치환된 페닐 또는 C_1-C_4 알킬 치환된 페닐, 가장 바람직하게는 페닐이다.

C_1-C_4 알콕시페닐은 1 내지 4개의 알콕시 라디칼로 치환된 페닐이며, 예를 들어 2,6-디메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 프로포시페닐 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 반응하여, 상기 금속화된 포스핀(IIa)은 다른 중간단계를 통해 형성된다:



식 중, R_1 , R_3 및 m 은 상기 언급한 의미를 가지며, Me 는 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 데칼린, 방향족 탄화수소 예컨대 톨루엔, 에틸 벤젠 및 테트랄린, 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 Me 은 $\leq 500 \mu\text{m}$, 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 분산시킴으로서 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.

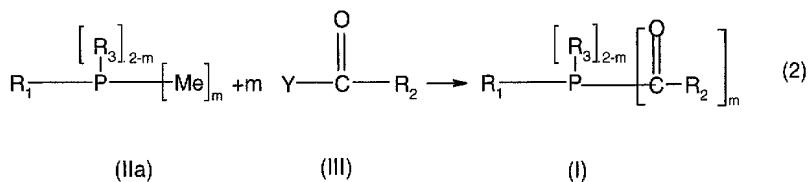
유기 인 할라이드와 알칼리 금속과의 반응(1)은 활성화제의 존재 하에 수행된다. 적절한 활성화제는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알콜, 바람직하게는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec.-부탄올 및 tert.-부탄올, 보다 바람직하게는 n-부탄올, 방향족 클로로탄화수소, 바람직하게는 클로로벤젠, 지방족 클로로탄화수소, 바람직하게는 1-클로로펜탄, 방향족 브로모탄화수소, 바람직하게는 브로모벤젠, 및 지방족 브로모탄화수소이다. 두개 이상의 상이한 활성화제가 사용될 수 있으며, 반응의 다른 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 제2활성화제로서 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 연속식으로 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:



R_1 , R_2 , R_3 , Me 및 m 은 상기 언급한 의미를 가진다. Y 는 브로모 또는 클로로, 바람직하게는 클로로이다.

사용된 용매는, 예를 들어, 상기 첫번째 단계에서 사용된 것들과 동일하다. 그러나, 종류에 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°C 내지 $+120^{\circ}\text{C}$ 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 단리될 수 있다. 마찬가지로, 정제의 통상적인 방법, 예를 들어 결정화, 증류 또는 크로마토그래피가 사용될 수 있다. 유용하게는, 물을 염화나트륨을 제거하기 위해 반응 혼합물을 첨가하며, 상기 수상을 분리 제거하고 생성물을 용매의 증류 제거 및/또는 생성물의 결정화를 이용하여 유기상으로부터 단리한다. 생성물을 통상적인 방법, 예를 들어 적절한 용매로부터의 재결정화로 추가로 정제할 수 있다.

그러나, 포스핀은 또한 단리없이 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.

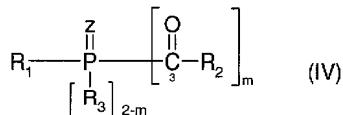
본 발명의 방법을 이용하면 하나의 반응 단계로 모노- 및 비스아실포스핀을 함께 제조할 수 있다.

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:

화학식 4



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°C에서 고속 터빈 교반기로 교반하여 주 입자 크기가 50 μm 미만으로 만듦으로써 제조한다. 상기 혼합물을 교반없이 30-35°C로 냉각시켰다. 이후 터빈 교반기를 다시 구동시키고 클로로벤젠 (2.8 g; 0.025 mol)을 적가하고 플라스크의 내용물을 45-50°C로 가온하였다. 생성된 흑색의 혼탁액을 100°C로 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 혼탁액을 100-110°C에서 30분간 교반하였다. 상기 혼합물을 75°C로 냉각하고 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드 (43.8 g; 0.24 mol)을 상기 온도에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 발열 반응이 관찰되었다. 갈색의 혼탁액에 톨루엔 (200 ml)을 첨가하고 혼합물을 70-85°C에서 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°C에서 표준 블레이드 교반기로 교반하여 주 입자 크기가 950 μm 으로 만듦으로써 제조한다. 상기 혼합물을 교반없이 30-35°C로 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°C로 가열하여 흑색의 혼탁액을 생성하였다. 이 혼탁액을 100°C로 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 혼탁액을 95-105°C에서 60분간 교반하였다. 상기 혼합물을 75°C로 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 혼탁액을 90°C에서 90분간 교반하였다. 상기 혼합물을 물(200 ml)로 가수 분해하고 상들을 분리하였다. 생성물 상을 ^{31}P -NMR로 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 나이트륨 (11.5 g; 0.50 mol)의 분산물을 105°C에서 고속 터빈 교반기로 교반하여 제조한다. 100°C에서 추가로 교반하면서, n-부탄올 (0.05 ml)을 첨가하였다. 생성된 회색의 혼탁액에 P,P-디클로로페닐포스핀 (21.5 g, 0.12 mol)을 일정한 발열성 가열과 함께 20분에 걸쳐 적가하였다. 상기 혼합물을 이후 100-110°C에서 30분간 교반하고 톨루엔 (100 ml)을 첨가하였다. 이후 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드 (49.3 g, 0.27 mol)을 70-80°C에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 2,4,6-트리메틸벤조일클로라이드의 첫 20%의 첨가 동안만 발열 반응이 관찰가능하였다. 반응 온도를 85°C로 상승시키고 후에 110°C로 상승시켜 발열 반응을 허용하게 하였다. 반응 혼합물을 110°C에서 30분간 교반하였다. 온도를 40°C로 낮추고 H_2O_2 (30%, 17.0 g, 0.15 mol) 및 물 (150 ml)을 적가하였다. 반응을 40 내지 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 상들을 분리하였다. 생성물 상을 ^{31}P -NMR로 분석하였다. 이는 25% 순도를 갖는 목적하는 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀을 보여주었다.

(57) 청구의 범위

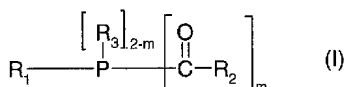
청구항 1.

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]



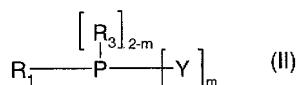
식 중, m은 1 또는 2 이고;

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 할로겐, 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 할로겐으로 치환되며;

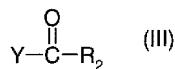
R_3 은 C_1-C_{18} 알킬, 하나 또는 수개의 비연속성 O 원자가 개재된 C_2-C_{18} 알킬, 페닐 치환된 C_1-C_4 알킬, C_2-C_8 알케닐, 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 $O-$, $S-$ 또는 N -함유 헤�테로시클릭 고리이고, 상기 라디칼인 페닐, 나프틸, 바이페닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 5- 또는 6-원 $O-$, $S-$ 또는 N -함유 헤�테로시클릭 고리는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로겐, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_8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

[화학식 II]



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

[화학식 III]



식 중, R_2 및 Y 는 상기 언급된 의미를 가진다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R_1 , R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 페닐, 나프틸 및 바이페닐이며, 상기는 비치환되거나 1 내지 5개의 할로겐, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 치환되는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_1 및 R_3 은 페닐이고 R_2 는 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.