

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4183131号
(P4183131)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 F	9/6581	(2006.01)	C O 7 F 9/6581
C O 7 F	9/06	(2006.01)	C O 7 F 9/06
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-204121 (P2004-204121)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成16年7月12日(2004.7.12)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-330256 (P2005-330256A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成17年12月2日(2005.12.2)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成17年11月1日(2005.11.1)		弁理士 酒井 正己
(31) 優先権主張番号	特願2004-123719 (P2004-123719)	(74) 代理人	100094709
(32) 優先日	平成16年4月20日(2004.4.20)		弁理士 加々美 紀雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100117145
			弁理士 小松 純
		(74) 代理人	100078994
			弁理士 小松 秀岳
		(72) 発明者	桑田 恒太郎
			岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

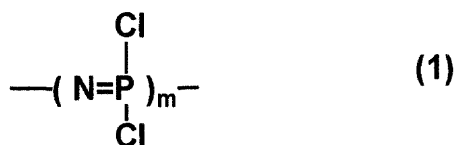
(54) 【発明の名称】 ホスホニトリル酸エステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

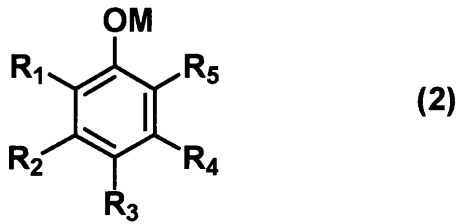
反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び/または鎖状ホスホニトリルジクロライドを下記一般式(2)及び下記一般式(3)で表わされるフェノール類、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び/または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する際に、反応溶媒として芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種を使用し、かつ下記一般式(6)で表される化合物を触媒として使用することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【化1】



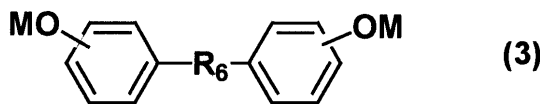
(式中、mは3以上の整数を表わす。)

【化2】



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかである。また $R_1 \sim R_5$ の隣同士の基が環を形成しても良い。)

【化3】



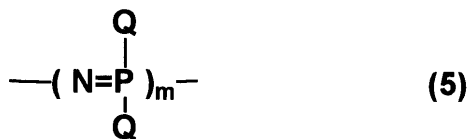
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

【化4】



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

【化5】



(式中、Qはアリアルオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

【化6】



(式中、Aは長周期律表においてIIA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIII族の元素、VIA族元素であるCr、Mo及びW、VIIA族元素であるMn及びReであり、Xはハロゲン原子を表す。pは1～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。)

【請求項2】

該ホスホニトリルジクロライドと反応させるに際し、該フェノール類及びアルコール類のアルカリ金属塩を使用することを特徴とする請求項1に記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【請求項3】

該触媒が上記一般式(6)において、AがMg、Al、Cr、Co、Cu及びZnより

10

20

30

40

50

なる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【請求項4】

ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【請求項5】

反応系内の水分量が前記ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、0.2モル以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はホスホニトリルジクロライドからホスホニトリル酸エステルを製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、ホスホニトリルジクロライドをフェノール類、及び/またはアルコール類と反応させてホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、触媒を添加することにより反応を加速させ、ホスホニトリル酸エステルを極めて速やかに製造する方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ホスホニトリル酸エステルは、プラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬などとしてその用途は極めて広範囲である。特に近年、社会的な関心が高まっているノンハロゲン系難燃剤によるプラスチックの難燃化や不燃化という点で、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの誘導体はその優れた難燃性や従来のリン酸エステルに比べて低い加水分解性、高耐熱性など、極めて優れた特徴を有しており、難燃・不燃材料への用途が非常に有望である。さらに、これらを添加した樹脂組成物が極めて低い誘電率を示すことからプリント基板用材料、半導体封止材用材料など電子材料用途の難燃剤として、その工業化が強く望まれている。

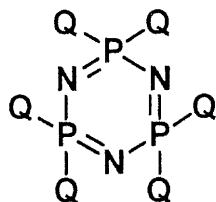
【0003】

30

ホスホニトリル酸エステルにおいて、近年特に注目されているのが、下記一般式(7)で表わされる環状3量体、及び下記一般式(8)で表わされる環状4量体である。

【0004】

【化1】



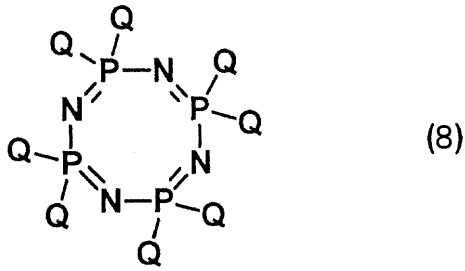
(7)

40

(式中、Qはアリールオキシまたはアルコキシ基を表わす。)

【0005】

【化2】



10

(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表わす。)

【0006】

下記一般式(9)で表わされるホスホニトリル酸エステルは、構造式上ではリン原子に結合した塩素原子(以下、クロロ基と称する。)を含有していないが、通常、ホスホニトリルジクロライドをアルコキシ化またはアリールオキシ化することにより製造されることから、アリールオキシ化及び/またはアルコキシ化反応から得られる生成物には下記一般式(10)で表わされるようにクロロ基が残存したモノクロロ体が残存する場合がある。製造時にクロロ基の全てをアリールオキシ基及び/またはアルコキシ基によって置換することは非常に困難であり、特に化合物中の最後に残った1個のクロロ基を置換することは困難である。

20

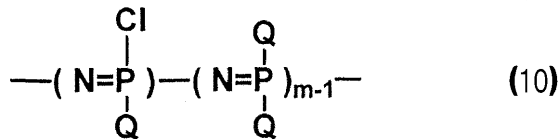
【0007】

【化3】



【0008】

【化4】



30

(式(9)、(10)中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基、mは3以上の整数を表わす。)

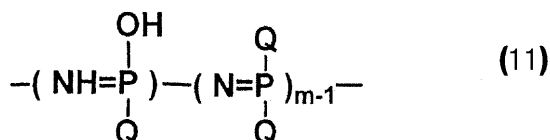
【0009】

残存したクロロ基は加水分解によって下記一般式(11)で表わされるヒドロキシ体を生成し、反応生成物の酸価が上昇したり、架橋反応によりP-O-P結合を生じてゲル化し、ホスホニトリル酸エステルが有する優れた特性を發揮できない場合がある。

40

【0010】

【化5】



50

(式中、Qはアリーールオキシ基またはアルコキシ基、mは3以上の整数を表わす。)

【0011】

例えば、アリーールオキシ基及び/またはアルコキシ基置換が完結していないホスホニトリル酸エステルが難燃剤として樹脂に添加されていた場合、ポリエステル樹脂、特にポリカーボネート樹脂のような、酸により分解されやすい樹脂の場合にはホスホニトリル酸エステル中に含有されるP-OH由来のリン酸痕によって樹脂そのものが分解し、樹脂組成物の難燃性や耐熱性などの熱的特性だけでなく、種々の機械的物性を低下させたり、電子材料用途の樹脂である場合には、誘電性能を低下させたりするなどの問題が発生する。

【0012】

ホスホニトリル酸エステルの製造方法には、(1)ホスホニトリルジクロライドとヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させる方法、(2)第3級アミンを塩酸捕捉剤として使用して、ヒドロキシ化合物とホスホニトリルジクロライドを反応させる方法、(3)第4級アンモニウム塩などの相間移動触媒を使用して、第2、3級アミン等の塩酸捕捉剤の存在下でヒドロキシ化合物とホスホニトリルジクロライドを反応させる方法などがある。

10

【0013】

ホスホニトリル酸エステルを製造する従来技術としては、反応に不活性な溶媒としてトルエンやキシレンを使用し、アルコール類やフェノール類と水酸化アルカリから共沸脱水により調製したアルカリ金属アルコラートやアルカリ金属フェノラートとホスホニトリルジクロライドを作用させることによりホスホニトリル酸エステルを製造する方法が広く知られている(特許文献1)。しかしながら、この方法では、ホスホニトリルジクロライド中の全てのクロロ基を、例えば嵩高いフェノキシ基で置換することが困難であり、反応に長時間を要するばかりか、モノクロロ体残存量が高く問題である。

20

【0014】

反応溶媒としてトルエンを使用し、環状ホスホニトリルジクロライドをアルカリ金属アリーラートと反応させる際、窒素含有鎖状または環状の有機化合物を添加することにより求核反応性を高め残存塩素量を0.01%以下にする方法が知られている(特許文献2)。この方法によれば、確かにホスホニトリル酸エステル中のモノクロロ体残存量は低減できるものの、大量の窒素含有有機化合物が必要で、反応生成物や溶剤から窒素含有有機化合物を回収する操作が煩雑となり工業的に実施するのは不利である。

30

【0015】

また反応溶媒としてジオキサンを使用し、アミン系相間移動触媒、及びアリーールオキシ化またはアルコキシ化する際に発生するハロゲン化水素捕捉剤としてピリジン誘導体を添加して反応させる方法が知られている(特許文献3)。この方法では、未だ反応完結に長時間を要するばかりか、大量に使用されるピリジン誘導体は高価であり、再使用することが望ましいが、反応終了後にはハロゲン化水素塩になっており、アルカリ処理、蒸留などの再生工程が煩雑となり問題である。

【0016】

さらに反応溶媒としてトルエンを使用し、相間移動触媒として4級アンモニウム塩を使用する方法が知られている(特許文献4、5)。この方法によれば、多量の4級アンモニウム塩を使用し回収する操作が煩雑であり、また反応時に多量の水を使用するため反応系内が水と有機溶媒の二相系であることからホスホニトリルジクロライドが加水分解を受けやすく、反応温度を上げられないため、反応完結までに長時間を必要とする。一方、反応性を向上させるために反応温度を上げた場合には加水分解が顕著となりP-OH由来のリン酸痕を生成したり、さらには架橋反応によってゲル化が起こりやすく問題である。

40

【0017】

反応溶媒としてモノクロロベンゼンを使用し、反応系内の水分量を制御して環状ホスホニトリルジクロライドとアルカリ金属アリーラート、及び/またはアルカリ金属アルコラートを反応させる方法が知られている(特許文献6)。この方法では、アルカリ金属アリーラートやアルカリ金属アルコラートを調製する際の水分量を低減することにより、反応

50

溶媒中でのアルカリ金属アリーレートやアルカリ金属アルコレート粒子を微分散させ、反応性を向上させている。しかしながら、反応性の向上は未だ不十分であり、反応完結には長時間を要する。

【0018】

【特許文献1】米国特許4107108号公報

【特許文献2】特開2001-2691号公報

【特許文献3】特開平4-13683号公報

【特許文献4】特開昭64-87634号公報

【特許文献5】特開昭60-155187号公報

【特許文献6】特開2000-198793号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、このような現状に鑑み、環状及び/または鎖状であるホスホニトリルジクロライドから環状及び/または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法において、より短い反応時間でモノクロロ体含有量が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

そこで本発明者らは、本発明の目的の達成、すなわち、短い反応時間でホスホニトリル酸エステル中に含有されるモノクロロ体量を低減するための製造方法について鋭意研究を重ねた。その結果驚くべきことに、ホスホニトリルジクロライドをフェノール類、及び/またはアルコール類と反応させてホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、ある特定の化合物を反応触媒として使用し、かつ反応系内の水分量を制御することにより、反応が加速され速やかに反応が完結することを見出した。本発明を完成するに至った。

20

【0021】

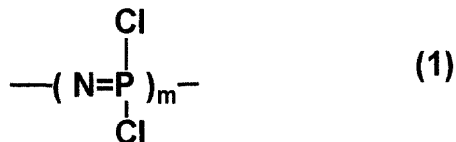
すなわち、本発明は、

(I) 反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び/または鎖状ホスホニトリルジクロライドを下記一般式(2)及び下記一般式(3)で表わされるフェノール類、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び/または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する際に、反応溶媒として芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種を使用し、かつ下記一般式(6)で表される化合物を触媒として使用することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造方法。

30

【0022】

【化6】

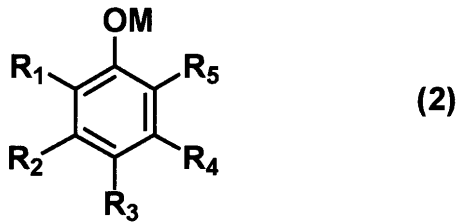


40

(式中、mは3以上の整数を表わす。)

【0023】

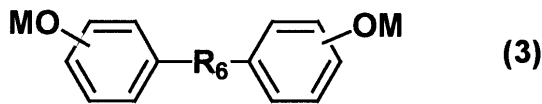
【化7】



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかである。また $R_1 \sim R_5$ の隣同士の基が環を形成しても良い。)

【0024】

【化8】



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

【0025】

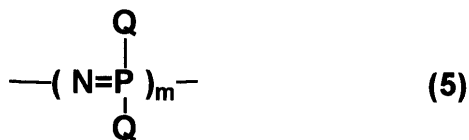
【化9】



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

【0026】

【化10】



(式中、Qはアリアルオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

【0027】

【化11】



(式中、Aは長周期律表においてIIA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIII族の元素、VIA族元素であるCr、Mo及びW、VIIA族元素であるMn及びReであり、Xはハロゲン原子を表す。pは1～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。)

【0028】

(II) 該ホスホニトリルジクロライドと反応させるに際し、該フェノール類及びアルコー

10

20

30

40

50

ル類のアルカリ金属塩を使用することを特徴とする(Ⅰ)に記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

(Ⅲ) 該触媒が上記一般式(6)において、AがMg、Al、Cr、Co、Cu及びZnよりなる群から選ばれる少なくとも1種である(Ⅰ)または(Ⅱ)に記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【0029】

(Ⅳ)ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である前記(Ⅰ)～(Ⅲ)のいずれかに記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

(Ⅴ)反応系内の水分量が該ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、0.2モル以下である前記(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかに記載のホスホニトリル酸エステルの製造方法。

【発明の効果】

【0030】

本発明のホスホニトリル酸エステルを製造する方法によれば、環状及び/または鎖状であるホスホニトリルジクロライドとフェノール類、及び/またはアルコール類を反応させて環状及び/または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、ある特定の化合物を反応触媒として使用することにより、モノクロロ体の含有率が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを製造することが可能である。また本発明によれば、極めて速やかに反応が進行するため、反応時間の短縮が可能で用役費の削減が可能となり、より安価にホスホニトリル酸エステルを製造することが可能である。従って、本発明により工業的に有用なホスホニトリル酸エステルを低モノクロロ体含有率で製造することが可能となり、ホスホニトリル酸エステルそのものの耐加水分解性、耐熱性が向上し、さらに樹脂組成物の物性低下が抑制されるため、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの各種誘導体がプラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬など、より広範囲な用途へ使用されることが期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本願発明について説明する。

本発明におけるホスホニトリルジクロライドとアルコール類、及び/またはフェノール類との反応は、触媒存在下で実施される。反応触媒として特定の化合物を使用することが本発明の最大の特徴である。

【0032】

本発明で反応触媒として使用される化合物は下記一般式(6)

【0033】

【化12】



【0034】

で表され、式中、Xはハロゲン原子を表し、pは1～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。

【0035】

また式(6)中、Aは長周期律表において、IIA、IIIA、IVA、VA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII族の元素、VIA族元素であるCr、Mo及びW、VIIA族元素であるMn及びReであり、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられる。これらの中でAがMg、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、La、Gd、Ho、Ybの場合が好ましく

、Mg、Al、Cr、Co、Cu、Zn、La、Gd、Ho、Ybがさらに好ましく、Mg、Co、Cu、Zn、La、Ybが特に好ましい。

【0036】

より具体的には、該触媒がMgCl₂、NH₄MgCl₃、AlCl₃、NH₄AlCl₄、(NH₄)₂AlCl₅、(NH₄)₃AlCl₆、CrCl₃、NH₄CrCl₄、(NH₄)₂CrCl₅、(NH₄)₃CrCl₆、MnCl₂、MnCl₃、NH₄MnCl₃、NH₄MnCl₄、(NH₄)₂MnCl₄、(NH₄)₃MnCl₆、(NH₄)₆MnCl₈、FeCl₂、FeCl₃、NH₄FeCl₃、NH₄FeCl₄、(NH₄)₂Fe₂Cl₆、(NH₄)₂FeCl₅、(NH₄)₃FeCl₆、CoCl₂、NH₄CoCl₃、(NH₄)₂CoCl₄、(NH₄)₃CoCl₅、NiCl₂、NH₄NiCl₃、(NH₄)₂NiCl₄、CuCl、CuCl₂、NH₄CuCl₃、(NH₄)₂CuCl₄、ZnCl₂、NH₄ZnCl₃、(NH₄)₂ZnCl₄、(NH₄)₃ZnCl₅、GaCl₃、NH₄GaCl₄、(NH₄)₂GaCl₅、(NH₄)₃GaCl₆、LaCl₃、(NH₄)₂LaCl₅、(NH₄)₃LaCl₆、GdCl₃、NH₄GdCl₄、(NH₄)₂GdCl₅、(NH₄)₃GdCl₆、HoCl₃、NH₄HoCl₄、(NH₄)₃Ho₂Cl₉、NH₄Ho₃Cl₇、YbCl₃、(NH₄)₃Yb₂Cl₉、NH₄Yb₂Cl₇が好ましく、MgCl₂、NH₄MgCl₃、CoCl₂、NH₄CoCl₃、(NH₄)₂CoCl₄、(NH₄)₃CoCl₅、CuCl、CuCl₂、NH₄CuCl₃、(NH₄)₂CuCl₄、ZnCl₂、NH₄ZnCl₃、(NH₄)₂ZnCl₄、(NH₄)₃ZnCl₅が特に好ましい。

10

20

【0037】

これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。

該触媒の使用量は、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、好ましくは 10^{-5} ~ 1モル、より好ましくは 5×10^{-5} ~ 10^{-1} モルである。

【0038】

本発明の製造方法において原料として使用されるホスホニトリルジクロライドは、環状であっても、鎖状であっても良く、その組成すなわち、前記一般式(1)中で $m = 3$ である環状3量体、 $m = 4$ である環状4量体、 $m = 5$ の環状多量体および鎖状体の比率には特に制限はなく、各成分を任意の割合で含有した混合物を用いることができる。ホスホニトリルジクロライドの製造方法には限定されず、いかなる方法で製造されたホスホニトリルジクロライドを使用することができる。例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンまたは塩化アンモニウムと三塩化リン及び塩素から製造された環状体及び鎖状体を含有するホスホニトリルジクロライドを使用することができ、必要に応じて、ホスホニトリルジクロライドを炭化水素系溶媒で処理して鎖状体を除去した環状ホスホニトリルジクロライドを使用しても良いし、再結晶精製や昇華精製により、環状3、4量体の含有率を高めたホスホニトリルジクロライドを使用しても良い。

30

【0039】

また本発明において使用される、フェノール類とは前記一般式(2)、(3)中のMが水素原子である1価フェノール及び/または2価フェノールであり、1価フェノールとしては一つの水酸基以外の置換基数が0 ~ 5、置換基として炭素数が1 ~ 10の脂肪族炭化水素基または炭素数6 ~ 10の芳香族炭化水素基を有するものであり、2価フェノールとしては二つの水酸基以外の置換基数が0 ~ 4、置換基として炭素数が1 ~ 10の脂肪族炭化水素基または炭素数が6 ~ 10の芳香族炭化水素基を有するものである。

40

1価フェノール類の具体例としては、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4-フェニルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-プロピルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、o-ブチルフェノール、m-

50

ブチルフェノール、p - ブチルフェノール、o - (2 - メチルプロピル)フェノール、m -
 (2 - メチルプロピル)フェノール、p - (2 - メチルプロピル)フェノール、o - t - ブチ
 ルフェノール、m - t - ブチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、o - ペンチルフェ
 ノール、m - ペンチルフェノール、p - ペンチルフェノール、o - (2 - メチルブチル)
 フェノール、m - (2 - メチルブチル)フェノール、p - (2 - メチルブチル)フェノール、
 o - (3 - メチルブチル)フェノール、m - (3 - メチルブチル)フェノール、p - (3 - メ
 チルブチル)フェノール、o - t - アミルフェノール、m - t - アミルフェノール、p -
 t - アミルフェノール、1 - ヒドロキシ - 2 - メチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 3 -
 メチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 4 - メチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - メチ
 ルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - メチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 7 - メチルナ
 フタレン、1 - ヒドロキシ - 8 - メチルナフタレン、2 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタ
 レン、3 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、4 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン
 、5 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、6 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、7
 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、8 - エチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、2 - ヒ
 ドロキシ - 1 - メチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルナフタレン、2 - ヒドロ
 キシ - 4 - メチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 5 - メチルナフタレン、2 - ヒドロキシ
 - 6 - メチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 7 - メチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 8
 - メチルナフタレン、1 - エチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、3 - エチル - 2 - ヒドロ
 キシナフタレン、4 - エチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、5 - エチル - 2 - ヒドロキシ
 ナフタレン、6 - エチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、7 - エチル - 2 - ヒドロキシナフ
 タレン、8 - エチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、2 - メチル - 4 - フェニルフェノール
 、2 - エチル - 4 - フェニルフェノール、2, 3 - キシレノール、2, 4 - キシレノール
 、2, 5 - キシレノール、2, 6 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、3, 5 - キシ
 レノール、2 - エチル - 6 - メチルフェノール、3 - エチル - 6 - メチルフェノール、4
 - エチル - 6 - メチルフェノール、5 - エチル - 6 - メチルフェノール、2 - エチル - 3
 - メチルフェノール、2 - エチル - 4 - メチルフェノール、2 - エチル - 5 - メチルフェ
 ノール、3 - エチル - 5 - メチルフェノール、2 - メチル - 3 - n - プロピルフェノール
 、2 - メチル - 4 - n - プロピルフェノール、2 - メチル - 5 - n - プロピルフェノール
 、2 - メチル - 6 - n - プロピルフェノール、3 - メチル - 2 - n - プロピルフェノール
 、4 - メチル - 2 - n - プロピルフェノール、5 - メチル - 2 - n - プロピルフェノール
 、3 - メチル - 4 - n - プロピルフェノール、3 - メチル - 5 - n - プロピルフェノール
 、2 - メチル - 3 - イソプロピルフェノール、2 - メチル - 4 - イソプロピルフェノール
 、2 - メチル - 5 - イソプロピルフェノール、2 - メチル - 6 - イソプロピルフェノール
 、3 - メチル - 2 - イソプロピルフェノール、4 - メチル - 2 - イソプロピルフェノール
 、5 - メチル - 2 - イソプロピルフェノール、3 - メチル - 4 - イソプロピルフェノール
 、3 - メチル - 5 - イソプロピルフェノール、2 - ブチル - 6 - メチルフェノール、3 -
 n - ブチル - 6 - メチルフェノール、4 - n - ブチル - 6 - メチルフェノール、5 - n -
 ブチル - 6 - メチルフェノール、2 - n - ブチル - 3 - メチルフェノール、2 - n - ブチ
 ル - 4 - メチルフェノール、2 - n - ブチル - 5 - メチルフェノール、3 - n - ブチル -
 4 - メチルフェノール、3 - n - ブチル - 5 - メチルフェノール、2 - (2 - メチルプロ
 ピル) - 6 - メチルフェノール、2 - (2 - メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、
 3 - (2 - メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、4 - (2 - メチルプロピル) - 6
 - メチルフェノール、5 - (2 - メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、2 - (2 -
 メチルプロピル) - 3 - メチルフェノール、2 - (2 - メチルプロピル) - 4 - メチルフ
 エノール、2 - (2 - メチルプロピル) - 5 - メチルフェノール、3 - (2 - メチルプロ
 ピル) - 4 - メチルフェノール、3 - (2 - メチルプロピル) - 5 - メチルフェノール、
 2 - (3 - メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、3 - (3 - メチルプロピル) - 6
 - メチルフェノール、4 - (3 - メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、5 - (3 -
 メチルプロピル) - 6 - メチルフェノール、2 - (3 - メチルプロピル) - 3 - メチルフ
 エノール、2 - (3 - メチルプロピル) - 4 - メチルフェノール、2 - (3 - メチルプロ

10

20

30

40

50

ピル) - 5 - メチルフェノール、3 - (3 - メチルプロピル) - 4 - メチルフェノール、
 3 - (3 - メチルプロピル) - 5 - メチルフェノール、2 - t - ブチル - 6 - メチルフェ
 ノール、3 - t - ブチル - 6 - メチルフェノール、4 - t - ブチル - 6 - メチルフェノ
 ール、5 - t - ブチル - 6 - メチルフェノール、2 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール、
 2 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール、3 -
 t - ブチル - 4 - メチルフェノール、3 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール、2, 3 -
 ジエチルフェノール、2, 4 - ジエチルフェノール、2, 5 - ジエチルフェノール、2,
 6 - ジエチルフェノール、3, 4 - ジエチルフェノール、2, 3 - ジ - n - プロピルフェ
 ノール、2, 4 - ジ - n - プロピルフェノール、2, 5 - ジ - n - プロピルフェノール、
 2, 6 - ジ - n - プロピルフェノール、3, 5 - ジ - n - プロピルフェノール、2, 3 -
 ジ - イソプロピルフェノール、2, 4 - ジ - イソプロピルフェノール、2, 5 - ジ - イソ
 プロピルフェノール、2, 6 - ジ - イソプロピルフェノール、3, 4 - ジ - イソプロピル
 フェノール、3, 5 - ジ - イソプロピルフェノール、2, 3 - ジ - t - ブチルフェノール
 、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 5 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ
 - t - ブチルフェノール、3, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、3, 5 - ジ - t - ブチル
 フェノール、2, 3 - ジ - t - アミルフェノール、2, 4 - ジ - t - アミルフェノール、
 2, 5 - ジ - t - アミルフェノール、2, 6 - ジ - t - アミルフェノール、3, 4 - ジ -
 t - アミルフェノール、3, 5 - ジ - t - アミルフェノール、1 - ヒドロキシ - 2, 3 -
 ジメチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルナフタレン、1 - ヒドロキシ -
 2, 6 - ジメチルナフタレン、1 - ヒドロキシ - 2, 7 - ジメチルナフタレン、2 - ヒド
 ロキシ - 1, 3 - ジメチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 1, 5 - ジメチルナフタレン、2
 - ヒドロキシ - 1, 7 - ジメチルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 1, 8 - ジメチルナフタ
 レン、2, 3 - ジエチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、2, 5 - ジエチル - 1 - ヒドロキ
 シナフタレン、2, 6 - ジエチル - 1 - ヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジエチル - 1 -
 ヒドロキシナフタレン、1, 3 - ジエチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジエチ
 ル - 2 - ヒドロキシナフタレン、1, 7 - ジエチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、1, 8
 - ジエチル - 2 - ヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジメチル - 4 - フェニルフェノール、
 2, 6 - ジエチル - 4 - フェニルフェノールなどが挙げられ、これらの中で、フェノール
 、1 - ナフトール、2 - ナフトール、4 - フェニルフェノール、o - クレゾール、m - ク
 レゾール、p - クレゾール、2, 3 - キシレノール、2, 4 - キシレノール、2, 5 - キ
 シレノール、2, 6 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、3, 5 - キシレノールが好
 ましい。2 価フェノール類としては、例えば、2, 2 - ビス(4' - オキシフェニル)プ
 ロパン(ビスフェノール A)、カテコール、1, 2 - ジヒドロキシナフタレン、1, 8 -
 ジヒドロキシナフタレン、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン、3, 4 - ジヒドロキシナフ
 タレン、o, o - ピフェノールなどが好ましい。

【0040】

また、アルコール類とは前記一般式(4)中のMが水素原子である炭素数が1~10の
 脂肪族炭化水素基を有するアルコールであり、例えば、メタノール、エタノール、n - プ
 ロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、2 - ブタノール、t - ブタノール、n
 - ペタノール、2 - メチルブタノール、3 - メチルブタノール、4 - メチルブタノール
 、2, 2 - ジメチルプロパノール、3, 3 - ジメチルプロパノール、3 - エチルプロパノ
 ール、n - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノール、4 - メチ
 ルペンタノール、5 - メチルペンタノール、2, 2 - ジメチルブタノール、2, 3 - ジメ
 チルブタノール、2, 4 - ジメチルブタノール、3, 3 - ジメチルブタノール、3, 4 -
 ジメチルブタノール、3 - エチルブタノール、4 - エチルブタノール、2, 2, 3 - トリ
 メチルプロパノール、2, 3, 3 - トリメチルプロパノール、3 - エチル - 2 - メチルプ
 ロパノール、3 - イソプロピルプロパノール、n - ヘプタノール、n - オクタノールなど
 が挙げられる。

【0041】

これらのフェノール類、アルコール類は単独で用いても良いし、複数を任意の割合で組

10

20

30

40

50

み合わせて用いても良い。フェノール類、アルコール類を複数用いた場合には、当然のことながら、生成物におけるアリーロキシ基またはアルコキシ基が2種類以上となる。

【0042】

本発明において使用される前記一般式(2)または(3)で示されるフェノール類、一般式(4)で示されるアルコール類は、ホスホニトリルジクロライドと反応させてホスホニトリル酸エステルを製造する際の反応性の点から、フェノール類のアルカリ金属塩またはアルコール類のアルカリ金属塩であることが好ましい。フェノール類、及び/またはアルコール類のアルカリ金属塩のアルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウムが挙げられる。

フェノール類またはアルコール類から金属アリーラートあるいは金属アルコラートの調製方法には特に制限はなく、例えば、水酸化リチウムや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物をフェノール類あるいはアルコール類と作用させ、生成する水を加熱下または減圧下で除去して金属アリーラートあるいは金属アルコラートとしても良いし、生成する水と共沸混合物となる有機溶媒を添加して加熱下で共沸脱水しても良い。またアルカリ金属をそのままフェノール類あるいはアルコール類と作用させて金属アリーラート類あるいは金属アルコラートとしても良い。

【0043】

本発明において使用される反応溶媒は、芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種であり、例えばトルエン、エチルベンゼン、1,2-キシレン、1,3-キシレン、1,4-キシレン、1-メチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,5-トリクロロベンゼンが好ましく、特にトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,5-トリクロロベンゼンが好ましい。これらの溶媒は単独で使用しても良いし、複数を任意の割合で組み合わせて用いても良い。また上述の溶媒に加えて、ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリルなどの溶媒を併用しても良い。

【0044】

反応溶媒の使用量は、ホスホニトリルジクロライド1質量部に対して、好ましくは0.1~100質量部であり、より好ましくは1~20質量部である。反応溶媒の使用量が0.1質量部より少ない場合には、反応系内の原料濃度が高くなり、反応液が粘稠となり、効率的な攪拌が困難となるため、反応性が低下し好ましくなく、100質量部より多い場合には、用役費の増大や設備の巨大化など経済的に好ましくない。

【0045】

本発明においては、反応系内に存在する水分量を制御することが好ましい。許容される反応系内の水分量は、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下、好ましくは0.1モル以下、さらに好ましくは0.05モル以下である。反応系内の水分量がホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モルより少ない場合には、水と反応溶媒との共沸により反応温度が低下して反応性が低下することがなく、反応中にホスホニトリルジクロライドの加水分解が抑えられモノヒドロキシ体の生成が抑制される。

【0046】

ここで言う反応系内の水分量とは、ホスホニトリルジクロライドと前述のフェノール類、及び/またはアルコール類を反応させるに際し、反応液中に含有される水分量のことを言い、原料および触媒、溶媒、反応に不活性なガスに含有される水分、反応装置内部に付着した水分の総量を指している。さらに該水分量には、アルコキシ化反応あるいはアリーロキシ化反応を開始するにあたり、アルコール類やフェノール類をアルカリ金属水酸化物と反応させてアルカリ金属アルコラートやアルカリ金属アリーラートを調製する際に生

10

20

30

40

50

成する水も含まれている。本発明においては、アルカリ金属アルコラートやアルカリ金属アリーラートを調製する際に生成する水分の除去が特に重要であり、生成する水は反応溶媒との共沸などにより反応系外へ除去され、反応系内に残存する水分量を制御することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

ホスホニトリルジクロライドとフェノール類、及び/またはアルコール類との第2段目反応は従来から知られている種々の方法により実施することが可能である。例えば、反応溶媒にフェノール、及び/またはアルコールを溶解または分散させた液に、反応溶媒にホスホニトリルジクロライドを溶解した液を添加して反応させても良いし、反応溶媒中でアルカリ金属水酸化物とフェノール類、及び/またはアルコール類とを作用させて、共沸脱10
水により水を除去して調製したアルカリ金属アリーラート、及び/またはアルカリ金属アルコラートの反応溶媒スラリーに、ホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液を滴下して反応させても良いし、予め調製したアルカリ金属アリーラート、及び/またはアルカリ金属アルコラートを反応溶媒に懸濁させ、ホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液を滴下して反応させても良い。あるいはホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液に前記スラリーを滴下しても反応させることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明において、触媒の反応系内への投入は、共沸脱水により水を除去してアルカリ金属アリーラート、及び/またはアルカリ金属アルコラート調製した後に実施されることが好ましい。投入方法には特に制限はないが、調製したアルカリ金属アリーラート、及び/20
またはアルカリ金属アルコラートスラリーに添加しても良いし、ホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液に投入しても良い。

【 0 0 4 9 】

反応温度は特に制限されないが、好ましくは50～200の範囲であり、さらに好ましくは120～185である。反応温度が50よりも低い場合には、反応が進行しないか反応完結までに長時間を要するため好ましくなく、200よりも高い場合には、ホスホニトリルジクロライドの加水分解が顕著となったり、昇華が起こり好ましくない。

【 0 0 5 0 】

本発明においては、反応終了後、用途に応じて、ホスホニトリル酸エステルの洗浄や精製を実施することができる。例えば、ホスホニトリル酸エステル製造後の反応液を水で洗30
浄して過剰のフェノール類やアルコール類、生成した金属塩を除去しても良いし、ホスホニトリル酸エステルを適当な溶媒から再結晶により精製することができる。この際再結晶溶媒を選択することにより所望の組成のホスホニトリル酸エステルを得ることができる。

【実施例】

【 0 0 5 1 】

以下に実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

実施例、比較例において、環状クロロホスファゼンオリゴマーの組成は、GPC測定により内部標準法により決定した。GPC分析結果において、環状オリゴマーの組成比の合計が100%に満たない場合には、不足分は、未反応の塩素化リン由来の成分または線状40
体である。またアリアルオキシ化及び/またはアルコキシ化反応の終点は高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLCと略称する。）から判定した。ホスホニトリル酸エステルの組成すなわちアリアルオキシ化及び/またはアルコキシ化完結体、モノクロロ体、モノヒドロキシ体の比率は³¹P-NMRから得られたピーク面積の比率から決定した。

【 0 0 5 3 】

< G P C 測定条件 >

装置：東ソー社製 H L C - 8 2 2 0 G P C

カラム：東ソー社製 T S K g e l S u p e r 1 0 0 0 x 2 本

T S K g e l S u p e r 2 0 0 0 x 2 本

10

20

30

40

50

TSK gel Super 3000 x 1本
 TSK guard column Super H-L

カラム温度：40
 溶離液：クロロホルム
 溶離液流量：0.5 ml/min
 内標：トルエン

【0054】

< HPLC 測定条件 >

装置：東ソー社製 HPLC 8020
 カラム：Waters Symmetry 300 C18 5 μ m 4.9 x 150 mm x 2 10

検出波長：254 nm
 カラム温度：40
 溶離液：アセトニトリル/水 = 80/20
 溶離液流量：1.0 ml/min

【0055】

実施例および比較例に使用される溶媒は、市販特級品（和光純薬製）を、五酸化ニリンおよびモレキュラーシーブで乾燥後、蒸留して使用した。反応系内の水分量は気化装置付きカールフィッシャー水分分析計を用いて測定した。

< 水分量測定 >

20

装置：三菱化成工業（株）社製微量水分測定装置 CA-100 型
 （水分気化装置：三菱化学（株）社製 VA-100 型）

測定方法：水分気化 - 電量滴定法

試料ポートにサンプルを仕込み、120 $^{\circ}$ で加熱した VA-100 内に投入、300 ml/分の窒素気流にて気化した水分を滴定セルに導入して水分量を測定した。

試薬：アクアミクロン AX/CXU

パラメータ：End Sense 0.1、Delay (VA) 2

【0056】

< ホスホニトリル酸エステルの収率 >

本発明における実施例及び比較例のホスホニトリル酸エステルの収率とは、原料であるホスホニトリルジクロライドを基準としたホスホニトリル酸エステルの収率として定義され、より具体的には、（反応後に回収したホスホニトリル酸エステルモル数）/（反応前に投入したホスホニトリルジクロライドのモル数） \times 100 から算出される。

30

ホスホニトリル酸エステルの収率が98%以上の場合に回収率が良好であると判断される。

【0057】

< ホスホニトリルジクロライドの合成 >

攪拌装置、冷却管、滴下ポートおよび温度計を備えた1000 mlの4つ口フラスコに、平均粒径2.1 μ mの塩化アンモニウム38.6 g (0.72 mol)、酸化亜鉛0.82 g (10 mmol)、およびo-ジクロロベンゼン340 gを仕込み、窒素気流とした。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところ、五塩化リン1モルに対して、2.5 \times 10 $^{-4}$ モルであった。

40

【0058】

その後、油浴温度177 $^{\circ}$ で加熱しながら、五塩化リン125 g (0.6 mol)をo-ジクロロベンゼン340 gに溶解した溶液を105 $^{\circ}$ に加熱した滴下ポートを用いて、反応系内に56分間かけて滴下した。このときの五塩化リンの反応系内への供給速度は塩化アンモニウム1モルに対して0.89モル/hrであった。

【0059】

滴下終了後、2時間反応を継続した。反応中、反応系内の水分量は、五塩化リン1モルに対して、2.5 \times 10 $^{-4}$ モルを上回ることはなかった。反応終了後、未反応塩化アン

50

モニウム及び触媒をろ別除去し、反応溶媒を減圧留去・濃縮した。溶媒を留去して濃縮した微淡黄色粘稠液体に石油エーテル1000gを添加し、不溶成分をろ別除去した。回収したろ液から溶媒を減圧留去・乾燥し、微淡黄色固体69.2g(五塩化リンに対して収率99.5%)を得た。反応生成物の組成はGPC測定から、環状3量体:85.4%、環状4量体:12.3%、>環状5量体:2.3%であった。

【0060】

<ホスホニトリルジクロライドの再結晶精製>

<ホスホニトリルジクロライドの合成>で合成したホスホニトリルジクロライド30g及びトルエン200mlを500mlナス型フラスコに投入し、油浴温度110で還流して溶解させた。室温までゆっくりと放冷後、-10で4時間静置した。析出した結晶をろ過し、結晶を-10に冷却したトルエン50mlで洗浄した。結晶を60の真空乾燥機で乾燥させた。回収した結晶は21.8g(収率72.7%)であった。回収した結晶の組成はGPC測定から、3量体:99.5%、4量体:0.5%であった。

10

【0061】

<(NH₄)₃ZnCl₅の調製>

塩化亜鉛5.0g(0.037mol)と塩化アンモニウム5.9g(0.110mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末10.7gを得た。

【0062】

<NH₄MgCl₃の調製>

塩化マグネシウム5.0g(0.052mol)と塩化アンモニウム2.8g(0.052mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末7.5gを得た。

20

【0063】

<(NH₄)₂CoCl₄の調製>

塩化コバルト6.8g(0.052mol)と塩化アンモニウム5.6g(0.104mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末12.3gを得た。

30

【0064】

<(NH₄)₂CuCl₄の調製>

塩化銅7.0g(0.052mol)と塩化アンモニウム5.6g(0.104mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末12.5gを得た。

【0065】

[実施例1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、キシレン20gを投入し、窒素気流下、油浴温度150で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した(NH₄)₃ZnCl₅0.015g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)をキシレン20gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.010モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となってから2時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で

40

50

中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.17g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.7%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

【0066】

[実施例2]

攪拌装置、冷却管、滴下ポート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、モノクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度140で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した(NH₄)₃ZnCl₅0.015g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)をモノクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.012モルであった。その後、油浴温度140で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が還流状態となつてから2.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.15g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.4%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

10

【0067】

[実施例3]

攪拌装置、冷却管、滴下ポート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した(NH₄)₃ZnCl₅0.015g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.015モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となつてから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.15g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.5%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

20

30

【0068】

[実施例4]

攪拌装置、冷却管、滴下ポート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製したNH₄MgCl₃0.007g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.014モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となつてから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.14g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.2%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

40

【0069】

50

[参考例 1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 $ZnCl_2$ 0.007g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.017モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となつてから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.16g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.6%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

10

【0070】

[参考例 2]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 $MgCl_2$ 0.005g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.019モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となつてから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.12g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.1%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

20

【0071】

[参考例 3]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 $CoCl_2$ 0.007g(0.05mmol)を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.018モルであった。その後、油浴温度150で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140となつてから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.14g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.3%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

30

40

【0072】

[実施例 5]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(NH_4)_2C$

50

o C l ₄ 0 . 0 1 2 g (0 . 0 5 m m o l) を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド 3 . 6 3 g (0 . 0 3 1 m o l) を 1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g に溶解したものを 1 5 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0 . 0 1 6 モルであった。その後、油浴温度 1 5 0 で加熱を行った。反応は H P L C により追跡し、反応系内が 1 4 0 となつてから 1 . 5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 1 0 % 水酸化カリウム水溶液 5 0 m l で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 5 0 m l で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7 . 1 7 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 9 8 . 7 %) が得られた。 ³¹P - N M R 測定結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 7 3 】

[参考例 4]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 2 0 0 m l の 4 つ口フラスコに、フェノール 7 . 0 5 g (0 . 0 7 5 m o l)、水酸化カリウム 4 . 2 0 g (0 . 0 7 5 m o l)、1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 1 9 0 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、C u C l 0 . 0 0 5 g (0 . 0 5 m m o l) を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド 3 . 6 3 g (0 . 0 3 1 m o l) を 1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g に溶解したものを 1 5 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0 . 0 1 2 モルであった。その後、油浴温度 1 5 0 で加熱を行った。反応は H P L C により追跡し、反応系内が 1 4 0 となつてから 2 . 0 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 1 0 % 水酸化カリウム水溶液 5 0 m l で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 5 0 m l で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7 . 1 3 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 9 8 . 2 %) が得られた。 ³¹P - N M R 測定結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 4 】

[実施例 6]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 2 0 0 m l の 4 つ口フラスコに、フェノール 7 . 0 5 g (0 . 0 7 5 m o l)、水酸化カリウム 4 . 2 0 g (0 . 0 7 5 m o l)、1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 1 9 0 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した (N H ₄) ₂ C u C l ₄ 0 . 0 1 2 g (0 . 0 5 m m o l) を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド 3 . 6 3 g (0 . 0 3 1 m o l) を 1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g に溶解したものを 1 5 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0 . 0 1 3 モルであった。その後、油浴温度 1 5 0 で加熱を行った。反応は H P L C により追跡し、反応系内が 1 4 0 となつてから 1 . 5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 1 0 % 水酸化カリウム水溶液 5 0 m l で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 5 0 m l で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7 . 1 4 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 9 8 . 4 %) が得られた。 ³¹P - N M R 測定結果を表 1 に示す。

30

40

【 0 0 7 5 】

[実施例 7]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 2 0 0 m l の 4 つ口フラスコに、フェノール 7 . 0 5 g (0 . 0 7 5 m o l)、水酸化カリウム 4 . 2 0 g (0 . 0 7 5 m o l)、1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 1 9 0 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した (N H ₄) ₃ Z n C l ₅ 0 . 0 1 5 g (0 . 0 5 m m o l) を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3 . 6 3 g (0 . 0 3 1 m o l) を 1 , 2 - ジクロロベンゼン 2 5 g に溶解したものを 1 5 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を

50

測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.014 モルであった。その後、油浴温度 150 で加熱を行った。反応は HPLC により追跡し、反応系内が 140 となってから 1.5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7.14 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 98.4%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 1 に示す。

【0077】

[実施例 8]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 7.05 g (0.075 mol)、水酸化カリウム 4.20 g (0.075 mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 190 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、調製した (NH₄)₃ZnCl₅ 0.015 g (0.05 mmol) を添加し、合成したホスホニトリルジクロライド 3.63 g (0.031 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 25 g に溶解したものを 10 分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.205 モルであった。その後、油浴温度 150 で加熱攪拌を行った。このとき反応系内の温度は 140 であった。反応は HPLC により追跡し、反応系内が 140 となってから 5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応溶液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄したが後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7.11 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 98.0%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 1 に示す。

【0078】

[参考例 5]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 200 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 7.05 g (0.075 mol)、無水塩化アルミニウム 0.17 g (1.27 mmol)、1,2-ジクロロベンゼン 25 g を投入し、窒素気流下、氷冷攪拌しながら再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63 g (0.031 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 25 g に溶解したものを 15 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.008 モルであった。その後、油浴温度 170 で加熱を行った。反応は HPLC により追跡し、反応系内が 160 となってから 5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7.02 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 98.0%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 1 に示す。

【0079】

[比較例 1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 200 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 7.05 g (0.075 mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25 g を投入し、窒素気流下、氷冷攪拌しながら再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63 g (0.031 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 25 g に溶解したものを 15 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.012 モルであった。その後、油浴温度 170 で加熱を行った。反応は HPLC により追跡し、反応系内の温度が 160 となってから 12 時間後に反応を終了したが、HPLC 測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応溶液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、

反応生成物 6.59 g (クロロホスファゼンから換算した収率 92.1%) が得られた。
³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

【0080】

[比較例 2]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 200 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 7.05 g (0.075 mol)、水酸化カリウム 4.20 g (0.075 mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 190 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、<ホスホニトリルジクロライドの合成>から得られたホスホニトリルジクロライド 3.63 g (0.031 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 25 g に溶解したものを 15 分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.017 モルであった。その後、油浴温度 150 で加熱を行った。反応は HPLC により追跡し、反応系内が 140 となってから 5 時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 7.11 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 97.9%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

10

【0081】

[比較例 3]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 5.11 g (0.054 mol)、水酸化カリウム 3.00 g (0.054 mol)、キシレン 15 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 150 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライド 2.50 g (0.022 mol) をキシレン 15 g に溶解したものを 10 分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.021 モルであった。その後、油浴温度 150 で加熱還流を行った。このとき反応系内の温度は 141 であった。反応は HPLC により追跡し、還流開始から 12 時間後に反応を終了したが、HPLC 測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応溶液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 4.76 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 95.2%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

20

30

【0082】

[比較例 4]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 5.11 g (0.054 mol)、水酸化カリウム 3.00 g (0.054 mol)、モノクロロベンゼン 18 g を投入し、窒素気流下、油浴温度 150 で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライド 2.50 g (0.022 mol) をモノクロロベンゼン 15 g に溶解したものを 10 分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド 1 モルに対して 0.016 モルであった。その後、油浴温度 150 で加熱還流を行った。このとき反応系内の温度は 131 であった。反応は HPLC により追跡し、還流開始から 12 時間後に反応を終了したが、HPLC 測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応溶液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水 50 ml で洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 4.72 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 94.4%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

40

50

【0083】

[比較例5]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール5.11g(0.054mol)、水酸化カリウム3.00g(0.054mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライド2.50g(0.022mol)を1,2-ジクロロベンゼン10gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.252モルであった。その後、油浴温度150で加熱攪拌を行っ

10

【0084】

[比較例6]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール5.11g(0.054mol)、塩化亜鉛0.26g(1.9mmol)をジメチルホルムアミド25gを投入し、窒素気流下、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライド2.50g(0.022mol)をジメチルホルムアミド15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.018モルであった。その後、油浴温度80で加熱攪拌を行っ

20

【0085】

[比較例7]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、窒素気流下、金属ナトリウム1.25g(0.054mol)及びn-ヘプタン25gを投入し、油浴温度120で金属ナトリウムを溶解した。続いてn-ヘプタン25gに溶解したフェノール5.11g(0.054mol)を10分間で投入し、副生する水素ガスを除去しつつ、ナトリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライドトリマー2.50g(0.022mol)を1,2-ジクロロベンゼン15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.052モルであった。その後、油浴温度150で加熱攪拌を行っ

30

40

【0086】

[比較例8]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、フェ

50

ノール 5.11 g (0.054 mol)、水酸化カリウム 3.00 g (0.054 mol)、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 1.05 g (3.25×10^{-3} mol)、蒸留水 12 g を投入し、窒素気流下、攪拌しながら、合成したホスホニトリルジクロライド 2.50 g (0.022 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 15 g に溶解したものを 10 分間で滴下した。その後、油浴温度 150 で加熱攪拌を行った。反応は HPLC により追跡し、反応系内が還流状態となってから 12 時間後に反応を終了したが、HPLC 測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水 50 ml で洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 3.40 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 67.9%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

10

【0087】

[比較例 9]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、フェノール 5.11 g (0.054 mol)、トリエチルアミン 8.22 g (0.081 mol) および 4-トリメチルアミノピリジン 0.35 g (0.003 mol) を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、氷冷下、合成したホスホニトリルジクロライド 2.50 g (0.022 mol) を 1,2-ジクロロベンゼン 15 g に溶解したものを 20 分間で滴下した。その後、水浴中で反応系内温度 30 で攪拌を行った。反応は HPLC により追跡し、還流開始から 12 時間後に反応を終了したが、HPLC 測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応液を 10% 水酸化カリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水 50 ml で洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物 4.69 g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率 93.8%) が得られた。³¹P-NMR 測定結果を表 2 に示す。

20

【0088】

【表 1】

実施例 実施例 参考例	溶媒	触媒	反応系内の 水分量 (mol) ¹⁾	収率 (%) ²⁾	反応 時間 (hrs)	生成物の組成比 (%) ³⁾	
						置換反応 完結体	モノクロロ体
実施例 1	キシレン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.010	98.7	2.0	100.0	0.0
実施例 2	モノクロロベンゼン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.012	98.4	2.5	100.0	0.0
実施例 3	1,2-ジクロロベンゼン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.015	98.5	1.5	100.0	0.0
実施例 4	1,2-ジクロロベンゼン	NH ₄ MgCl ₃	0.014	98.2	1.5	100.0	0.0
参考例 1	1,2-ジクロロベンゼン	ZnCl ₂	0.017	98.6	2.0	100.0	0.0
参考例 2	1,2-ジクロロベンゼン	MgCl ₂	0.019	98.1	2.0	100.0	0.0
参考例 3	1,2-ジクロロベンゼン	CoCl ₂	0.018	98.3	2.0	100.0	0.0
実施例 5	1,2-ジクロロベンゼン	(NH ₄) ₂ CoCl ₄	0.016	98.7	1.5	100.0	0.0
参考例 4	1,2-ジクロロベンゼン	CuCl	0.012	98.2	2.0	100.0	0.0
実施例 6	1,2-ジクロロベンゼン	(NH ₄) ₂ CuCl ₄	0.013	98.4	1.5	100.0	0.0
実施例 7	1,2-ジクロロベンゼン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.014	98.4	1.5	100.0	0.0
実施例 8	1,2-ジクロロベンゼン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.205	98.0	5.0	99.8	0.2
参考例 5	1,2-ジクロロベンゼン	AlCl ₃	0.008	98.0	5.0	100.0	0.0

30

1) ホスホニトリルジクロライド 1 ml に対する水の ml 数

2) ホスホニトリルジクロライド から換算した収率

3) ³¹P-NMR のピーク面積の比率から算出した

(組成比が 0.0% とは NMR 測定ではピークが検出されなかったことを表わす)

40

【0089】

50

【表 2】

比較例	溶媒	触媒	反応系内の 水分量 (mol) ¹⁾	収率 (%) ²⁾	反応 時間 (hrs)	生成物の組成比 (%) ³⁾	
						置換反応 完結体	モノクロロ体
1	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.012	92.1	>12	91.3	8.7
2	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.017	97.9	5	99.6	0.4
3	キシレン	無添加	0.021	95.2	>12	98.3	1.7
4	モノクロロベンゼン	無添加	0.016	94.4	>12	95.2	4.8
5	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.252	94.8	>12	91.2	8.8
6	ジメチルホルムアミド	塩化亜鉛	0.018	98.4	8	99.7	0.3
7	1,2-ジクロロベンゼン / n-ヘプタン	無添加	0.052	93.2	>12	89.3	10.7
8	1,2-ジクロロベンゼン	テトラフルオロホウ酸 プロミド	測定せず	67.9	>12	58.8	41.2
9	1,2-ジクロロベンゼン	4-トリメチルアミノピリジン / トリエルアミン	0.018	93.8	>12	99.5	0.5

1) 叔ホニトリルジクロライド 1 mol に対する水の mol 数

2) 叔ホニトリルジクロライド から換算した収率

3) ³¹P-NMR のピーク面積の比率から算出した

(組成比が 0.0% とは NMR 測定ではピークが検出されなかったことを表わす)

【0090】

実施例(表1)と比較例(表2)との比較から明らかなように、本発明の触媒を使用し、かつ反応系内の水分量を制御した場合には、速やかに反応が完結し、モノクロロ体を含まないホスホニトリル酸エステルが得られることが分かる。一方、本発明の触媒を使用しない場合では、反応系内の水分量が低くても、反応完結に長時間を要し、モノクロロ体が含有されていることが分かる。さらに触媒を使用した場合でも、反応系内の水分量が特定量以上の場合には、反応性が低下して反応完結に長時間を要し、モノクロロ体が含有されていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明のホスホニトリル酸エステルを製造する方法によれば、モノクロロ体の含有率が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを極めて短時間で製造することが可能である。よって、反応時間の短縮が可能で用役費の削減が可能となり、より安価にホスホニトリル酸エステルを製造することが可能となる。従って、本発明により工業的に有用なホスホニトリル酸エステルを低モノクロロ体含有率で製造することが可能となり、ホスホニトリル酸エステルそのものの耐加水分解性、耐熱性が向上し、さらに樹脂組成物の物性低下が抑制されるため、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの各種誘導体がプラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬など、より広範囲な用途へ使用されることが期待できる。

フロントページの続き

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開昭53-071000(JP,A)
特開2000-198793(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/06

C07F 9/6581

C07F 9/6593

C07B 61/00

CASREACT(STN)