

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6445438号
(P6445438)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 9/50 (2006.01)	C O 7 F 9/50
C O 7 F 9/655 (2006.01)	C O 7 F 9/655 C S P
C O 8 F 2/50 (2006.01)	C O 8 F 2/50
C O 7 F 9/53 (2006.01)	C O 7 F 9/53
C O 7 F 9/572 (2006.01)	C O 7 F 9/572 Z
請求項の数 20 (全 47 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-533630 (P2015-533630)	(73) 特許権者	506110634
(86) (22) 出願日	平成25年9月30日 (2013. 9. 30)		イーティーエイチ・チューリッヒ
(65) 公表番号	特表2015-532275 (P2015-532275A)		スイス・CH-8092・チューリッヒ・
(43) 公表日	平成27年11月9日 (2015. 11. 9)		レーミシュトラーセ・101・イーティー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/070378		エイチ・トランスファー
(87) 国際公開番号	W02014/053455	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成26年4月10日 (2014. 4. 10)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成28年9月21日 (2016. 9. 21)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	12006822.6		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成24年10月1日 (2012. 10. 1)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 阿部 達彦
(31) 優先権主張番号	13003616.3	(72) 発明者	ハンスイェルク・グリューツマッハー
(32) 優先日	平成25年7月18日 (2013. 7. 18)		スイス・CH-8157・ディールスドル
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		フ・レープベルクシュトラーセ・1デー
		最終頁に続く	

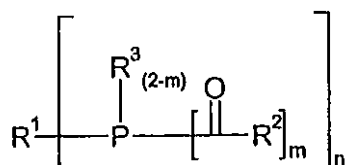
(54) 【発明の名称】 アシルホスファン類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) の化合物：

【化 1】



(I)

10

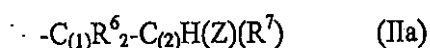
【式中、

nは、1以上の整数であり；

mは、1または2であり；

R¹ は、nが1である場合には、式 (IIa)：

【化 2】



20

(式中、

(1)および(2)は、それらの炭素原子を区別するための表記であり、 $C_{(1)}$ は、式(1)に示された中央のリン原子に結合しており、

Zは、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-(\text{CO})\text{H}$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{OH}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CO})\text{NH}(\text{R}^8)$ 、 $-(\text{CO})\text{N}(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{SO}_2)\text{R}^8$ 、 $-(\text{PO})(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{PO})(\text{OR}^8)_2$ 、 $-(\text{PO})(\text{OR}^8)(\text{R}^8)$ 、またはヘテロアリールからなる群から選択される置換基であり、

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素、Z、または R^8 である置換基であり、

R^8 は、式(IIa)の置換基に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、アルキル、アルケニル、またはアリールであるか、あるいは2つの R^8 は、それらが置換基Zの一部であるかまたはZ、 R^6 、および R^7 から選択される異なる置換基であるかどうかに関わらず、一緒になってアルカンジイルまたはアルケンジイルであり、あるいは、2つの置換基 $-(\text{CO})\text{R}^8$ が式(IIa)の置換基に存在する場合は一緒になって $-O-$ または $-\text{NR}^4-$ であり、

ここで、前記アルキル、アルケニル、アリール、アルカンジイル、およびアルケンジイル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^4-$ 、 $-\text{NR}^4\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-O(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})O-$ 、 $-O(\text{CO})O-$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})\text{NR}^4-$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}^4-$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})O-$ 、 $-O(\text{CO})\text{NR}^4-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{R}^5)_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{R}^5)_2O-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2O-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回又は2回以上中断されているかまたは中断されておらず；

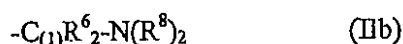
・ ヘテロシクロジイルおよびアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず：かつ、

・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、 C_6 - C_{14} -アリール、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -アルキルチオ、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{N}(\text{R}^5)_2)_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_3^+\text{An}^-$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、 $-\text{COR}^4$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})\text{R}^5$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}^4$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ （式中、 $y = 1, 2$ 、又は3）からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されていない。）

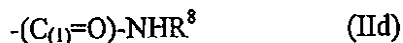
の置換基であり；

あるいは、 R^1 は、 n が1である場合には、式(IIb)、(IIc)、または(II d)：

【化3】



【化4】

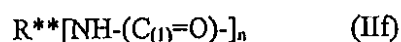
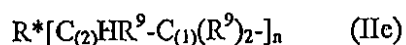


(式中、(1)は、式(1)に示された中央のリン原子に結合した炭素原子を示す。)の置換基であり、

あるいは、

R^1 は、 n が1より大きい場合は、式(IIe)または(II f)：

【化5】



の置換基であって、ここで、式(IIe)中、

10

20

30

40

50

R^* は、

-CO- 及び -SO₂- からなる群から選択される二価の基である (n=2 に対し) か、
あるいは、

ヘテロアリール-n-イル及び R^{10} (-Het-(C=O)-)_n (式中、Het は独立に O または NR^4 のいずれかであり、 R^{10} はアルカン-n-イル、アルケン-n-イル、またはアリール-n-イルであり、そのカルボニル炭素は C₍₂₎ 炭素原子に結合している) からなる群から選択される n 価の置換基であり、

ここで、 R^{10} の前記アルカン-n-イル及びアルケン-n-イル置換基は、

・ -O-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴- からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

10

・ アリールジイルによって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ ヒドロキシ、C₁-C₈-アルコキシ、-COOM、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴ からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されておらず；

(1) 及び (2) は、それらの炭素原子を区別するための表記であり、ここで、n 個の C₍₁₎ 炭素原子のそれぞれは、かっこの右側に示した結合「-」を介して、式 (1) に示された中央のリン原子に結合しており、

R^9 は互いに独立に、水素、アルキル、アルケニル、またはアリールであり、あるいは 2 つの置換基 R^9 はそれらが両方とも C₍₂₎ に結合しているか否かに関係なく一緒になってアルカンジイルまたはアルケンジイルであり、

20

ここで、 R^9 の前記アルキル、アルケニル、アルカン-ジ-イル、及びアルケン-ジ-イル置換基は、

・ -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、-NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O- からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ ヘテロシクロジイル及びアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

30

・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、C₆-C₁₄-アリール、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、-SO₃M、-COOM、-PO₃M₂、-PO(N(R⁵)₂)₂、-PO(OR⁵)₂、-SO₂N(R⁴)₂、-N(R⁴)₂、-N(R⁴)₃⁺An⁻、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂、-Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}、-OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y} (式中 y = 1、2、又は 3) からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されておらず；

ここで、式 (11f) 中、

R^{**} は、アルカン-n-イル、アルケン-n-イル、及びアリール-n-イルからなる群から選択される n 価の置換基であり、 R^{**} は式中の窒素原子に結合しており、

ここで、前記のアルカン-n-イル及びアルケン-n-イル置換基は、

40

・ -O-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-NR⁴(CO)-、-NR⁴(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-(CO)NR⁴-、あるいは、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ウレトジオン、ピウレット、またはアロファネート基からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ アリールジイルによって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ ヒドロキシ、-NCO、C₁-C₈-アルコキシ、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴ からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されておらず；

(1) は、その炭素原子を区別するための表記であり、ここで、n 個の C₍₁₎ 炭素原子の

50

それぞれは、かっこの右側に示した結合「-」を介して、式（Ⅰ）に示された中央のリン原子に結合している；

R^2 および R^3 は、互いに独立に、アリールまたはヘテロシクリル、アルキルまたはアルケニルであり、ここで、 R^2 および R^3 の前記アルキル及びアルケニル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ 、 $-O(CO)NR^4-$ 、 $-NR^4(CO)NR^4-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ ヘテロシクロジイルおよびアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール、ヘテロシクリル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2N(R^4)_2$ 、 $-NR^4SO_2R^5$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-N^+(R^4)_3An^-$ 、 $-CO_2N(R^4)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^5$ 、 $-O(CO)OR^5$ 、 $-NR^4(CO)R^4$ 、 $-NR^4(CO)OR^4$ 、 $-O(CO)N(R^4)_2$ 、 $-NR^4(CO)N(R^4)_2$ からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されていない；

ここで用いた全ての式において、

R^4 は、水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^4)_2$ が全体として N-含有ヘテロシクリルであり、

R^5 は、独立に、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^5)_2$ が全体として N-含有ヘテロシクリルであり、

M は、水素であるか、または q 価の金属イオンの $1/q$ 価に相当する分、またはアンモニウムイオン、またはグアニジウムイオン、または一級、二級、三級、又は四級有機アンモニウムイオンであり、

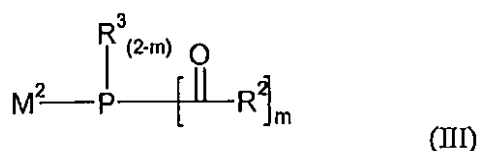
An^- は、 p 価アニオンの $1/p$ 価に相当する分であり、

「アリール」は、炭素環式芳香族置換基を意味し、ここで、前記炭素環式芳香族置換基は、非置換であるか、又は、1つの環当たり3以下の同じ又は異なる置換基によって置換されており、前記置換基は、フッ素、塩素、シアノ、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -ハロアルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、及びフェニルからなる群から選択される。]

の製造方法であって、

その方法が、下記式（Ⅲ）：

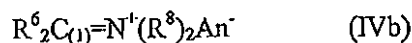
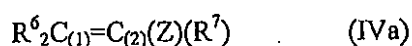
【化 6】



の化合物を、

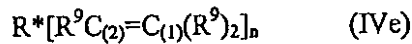
n が 1 である場合には、下記式（Ⅳa）、（Ⅳb）、（Ⅳc）、または（Ⅳd）：

【化 7】



の化合物と反応させ、

nが1より大きい場合には、下記式(IVe)または(IVf)：
【化8】



の化合物と反応させる工程を少なくとも含み、

ここで、式(III)及び(IVa)～(IVf)において、

(1)、(2)、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^* 、 R^{**} 、n、m、 An^- 、及びZは、上で式(1)及び(IIa)～(IIf)について記載したものと同一意味を有し、

ここで、式(III)において、

M^2 は、水素、またはq価の金属イオンの1/qに相当する分であり、あるいはアンモニウムイオンまたはヘテロシクリウムカチオン、グアニジウムイオン、あるいは、一級、二級、三級、または四級有機アンモニウムイオンであり；

かつ、 M^2 が水素である場合には、前記反応を塩基の存在下で行う、製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の製造方法であって、

R^8 が、式(IIa)～(IId)の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、アルキル、アルケニル、またはアリールであるか、あるいは2つの置換基 R^8 はそれら両方が置換基Zの一部であるかまたはそれらがZ、 R^6 、および R^7 から選択される別の置換基に属するかどうかに関係なく、一緒になってアルカンジイルまたはアルケンジイルであり、あるいはそれに代えて、式(IIa)の置換基中に2つの置換基-(CO) R^8 が存在する場合には、一緒になって-O-又は-NR⁴-であり、

ここで、前記アルキル、アルケニル、アリール、アルカンジイル、及びアルケンジイル置換基は、

- ・ -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、-NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ ヘテロシクロジイルおよびアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、C₆-C₁₄-アリール、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、-SO₃M、-COOM、-PO₃M₂、-PO(N(R⁵)₂)₂、-PO(OR⁵)₂、-SO₂N(R⁴)₂、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂、-Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}、-OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}(式中y=1、2、または3)からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されていない；

および、

式(IIe)および(IIf)において、

R^9 は互いに独立に、水素、アルキル、アルケニル、またはアリールであり、あるいは2つの置換基 R^9 はそれらが両方ともC₍₂₎に結合しているか否かに関係なく一緒になってアルカンジイルまたはアルケンジイルであり、

ここで、 R^9 の前記アルキル、アルケニル、アルカン-ジ-イル、およびアルケン-ジ-イル置換基は、

- ・ -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、-NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ ヘテロシクロジイルおよびアリールジイルからなる群から選択される二価の残

基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、 C_6-C_{14} -アリール、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO(N(R^5)_2)_2$ 、 $-PO(OR^5)_2$ 、 $-SO_2N(R^4)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-N^+(R^4)_3An^-$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$ 、 $-NR^4(CO)N(R^4)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ (式中 $y = 1, 2$ 、または 3) からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されていない、

製造方法。

【請求項3】

M^2 が、 q 価の金属イオンの $1/q$ 価分、または第四級有機アンモニウムイオン、またはヘテロシクリウムカチオンである場合に、前記反応後、中間体をプロトン化させるために、酸を添加する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

R^1 が式(IIa)の置換基である式(IVa)及び(I)において、

n が1であり、 m が1または2であり、

Z は、 $-CN$ 、 $-(CO)R^8$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)(R^8)$ 、または2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素、 Z 、又は R^8 であり、

R^8 は、式(IIa)の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、または C_6-C_{14} -アリールであるか、あるいは2つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基 Z の一部であるか、または Z 、 R^6 、および R^7 から選択される異なる置換基に属するかどうかに関わりなく、一緒になって C_1-C_4 -アルカンジイルまたは C_2-C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは2つの置換基 $-(CO)R^8$ が式(IIa)の置換基中に存在する場合には一緒になって $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、

ここで、前記の C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_1-C_4 -アルカンジイル、および C_2-C_4 -アルケンジイル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O(CO)O-$ 、または $-O(CO)O-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回中断されているかまたは中断されておらず、

・オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニル、 $-PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-N(R^4)_3^+An^-$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ($y = 1, 2$ 、または 3) からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されていない、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

R^1 が式(IIa)の置換基である式(IVa)および(I)において、

n が1であり、 m が1または2であり、

Z は、 $-CN$ 、 $-(CO)R^8$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)(R^8)$ 、または2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 および R^7 は、互いに独立に、水素、 Z 、または R^8 であり、

R^8 は、式(IIa)の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、または C_6-C_{14} -アリールであるか、あるいは2つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基 Z の一部であるか、または Z 、 R^6 、および R^7 から選択される異なる置換基に属するかどうかに関わりなく、一緒になって C_1-C_4 -アルカンジイルまたは C_2-C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは2つの置換基 $-(CO)R^8$ が式(IIa)の置換基中に存在する場合には一緒になって $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、

ここで、前記の C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_1-C_4 -アルカンジイル、および C_2-C_4 -アルケンジイル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O(CO)O-$ 、または $-O(CO)O-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回中断されているかまたは中断されておらず、

・オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール、 C_1-C_4 -アルキ

10

20

30

40

50

ル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニル、 $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ ($y = 1, 2$, または 3 である) からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されていない、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】

R^1 が式 (IIa) の置換基である式 (IVa) および (I) において、

n が 1 であり、 m が 1 または 2 であり、

Z は、 $-\text{CN}$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{N}(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{SO}_2)\text{R}^8$ 、 $-(\text{PO})(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{PO})(\text{OR}^8)_2$ 、または 2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 は水素であり、

R^7 は、水素、 Z 、または R^8 であり、

R^8 は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_2 - C_4 -アルケニルであるか、あるいは 2 つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基 Z の一部であるか、または Z 、 R^6 、および R^7 から選択される異なる置換基に属するかどうかに関わりなく、一緒になって C_1 - C_4 -アルカンジイルまたは C_2 - C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは 2 つの置換基 $-(\text{CO})\text{R}^8$ が式 (IIa) の置換基中に存在する場合には一緒になって $-O-$ 又は $-\text{NR}^4-$ であり、

ここで、前記の C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_1 - C_4 -アルカンジイル、および C_2 - C_4 -アルケンジイル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回中断されているかまたは中断されておらず、

・ オキシ、ヒドロキシ、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニル、 $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_3\text{An}^-$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ ($y = 1, 2$, または 3) からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されていない、

請求項 1、3、および 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

R^1 が式 (IIa) の置換基である式 (IVa) 及び (I) において、

n が 1 であり、 m が 1 または 2 であり、

Z は、 $-\text{CN}$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{CO})\text{N}(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{SO}_2)\text{R}^8$ 、 $-(\text{PO})(\text{R}^8)_2$ 、 $-(\text{PO})(\text{OR}^8)_2$ 、または 2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 は水素であり、

R^7 は、水素、 Z 、または R^8 であり、

R^8 は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_2 - C_4 -アルケニルであるか、あるいは 2 つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基 Z の一部であるか、または Z 、 R^6 、および R^7 から選択される異なる置換基に属するかどうかに関わりなく、一緒になって C_1 - C_4 -アルカンジイルまたは C_2 - C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは 2 つの置換基 $-(\text{CO})\text{R}^8$ が式 (IIa) の置換基中に存在する場合には一緒になって $-O-$ 又は $-\text{NR}^4-$ であり、

ここで、前記の C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_1 - C_4 -アルカンジイル、および C_2 - C_4 -アルケンジイル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回中断されているかまたは中断されておらず、

・ オキシ、ヒドロキシ、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニル、 $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR}^5)_y(\text{R}^5)_{3-y}$ ($y = 1, 2$, または 3) からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されていない、

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

R^1 が式 (IIb) の置換基である式 (IVb) および (I) の化合物において、 R^6 が水素であ

り、 R^8 が C_1 - C_8 -アルキルであり、 An^- がハライドである、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項9】

R^1 が式(IIc)の置換基である式(IVc)及び(I)の化合物において、 R^6 が C_1 - C_8 -アルキルまたは C_6 - C_{14} -アリールであり、 R^8 が C_1 - C_8 -アルキルまたは C_6 - C_{14} -アリールである、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項10】

R^1 が式(IId)の置換基である式(IVd)及び(I)の化合物において、 R^8 が C_1 - C_8 -アルキル、 C_2 - C_8 -アルケニル、または C_6 - C_{14} -アリールである、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

10

【請求項11】

R^1 が式(IIf)の置換基である式(IVf)及び(I)の化合物において、

R^* は、 $-CO-$ または $-SO^2-$ であり、

n が2であり、 m は1または2であり、

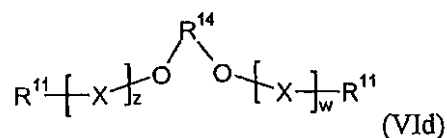
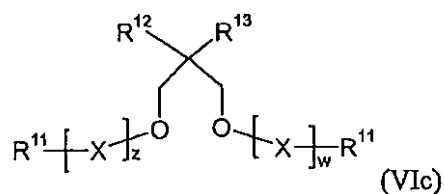
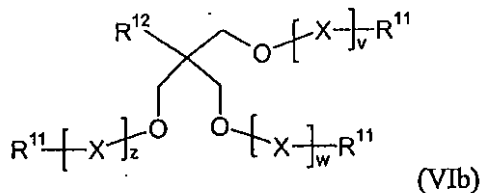
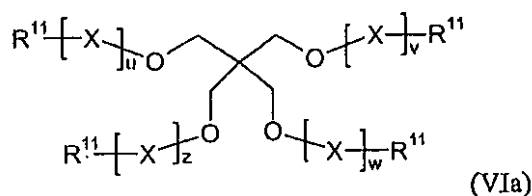
R^9 は互いに独立に、水素、 C_1 - C_8 -アルキルであるか、あるいは2つの置換基 R^9 はそれらが共に $C_{(2)}$ に結合しているか否かに関わらず、一緒になって C_2 - C_8 -アルカンジイルであり、

あるいは、

R^* が、下記式(VIa)または(VIb)または(VIc)または(VId)または(VIe)の置換基：

20

【化9】



であり、

式(VIa)である場合、nは1、2、3、または4であり、

式(VIb)である場合、nは1、2、または3であり、

式(VIc)及び(VId)である場合、nは1または2であり、

式(VIe)である場合、nは1であり；

置換基 R^{11} のうちのn個は、 $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$ （式中、(1)はその炭素原子を区別するための表記であり、そのn個の $C_{(1)}$ 炭素原子のそれぞれは式(1)に示した中央のリン原子に結合しており、 R^{11} はそのカルボニル炭素でXに結合しており、 R^{15} は水素またはメチルである）であり、残りの R^{11} 基はそれが存在する場合には、水素または $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$ であり；

各Xは、独立に、 $-OCH_2-CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-OCH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-OCH_2-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$ からなる群から選択され、

u、v、w、およびzは独立に、0または1～20の整数から選択され、

zzは、1～100の整数から選択され、

R^{12} 及び R^{13} は独立に、水素または C_6-C_{14} -アリールまたは C_1-C_{18} -アルキルからなる群から選択され、

R^{14} は、 C_2-C_{18} -アルカンジイルであるか、または X_2 であり、 X_2 は独立に、 $-\text{CHR}^{16}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CHR}^{16}-\text{CH}_2-)_f\text{O}-(\text{CHR}^{16}\text{CH}_2)-$ 、または $-\text{CH}_2-\text{CHR}^{16}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{16}-)_f\text{O}-(\text{CHR}^{16}\text{CH}_2)-$ (f は0または1~20の整数であり、 R^{16} はメチルまたは水素である)であり、

R^{30} は、水素または C_6-C_{14} -アリールまたは C_1-C_{18} -アルキルからなる群から選択される、請求項1~3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか一項に記載の製造方法であって、

式(1)および(III)の化合物において、

m は1または2であり、

R^2 は、 C_6-C_{14} -アリールまたはヘテロシクリルであるか、あるいは C_1-C_{18} -アルキルまたは C_2-C_{18} -アルケニルであり、

ここで、 R^2 の前記置換基 C_1-C_{18} -アルキルまたは C_2-C_{18} -アルケニルは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^4)_2\text{An}^-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}^4(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}^4-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

かつ、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール；ヘテロシクリル、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_4-C_{15} -アリールアルキル、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{An}^-$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^4)_2$ からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されておらず、

ここで、

R^4 は、独立に、水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、 C_7-C_{15} -アリールアルキル、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $\text{N}(\text{R}^4)_2$ が全体としてN-含有ヘテロシクリルであるか、あるいは $-\text{N}^+(\text{R}^4)_2\text{An}^-$ および $-\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{An}^-$ が全体で、カウンターアニオンをもつカチオン性N-含有ヘテロシクリルであるかまたはそれを含み、

R^5 は、独立に、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、 C_7-C_{15} -アリールアルキル、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $\text{N}(\text{R}^5)_2$ が全体としてN-含有ヘテロシクリルであるか、あるいは $-\text{N}^+(\text{R}^5)_2\text{An}^-$ および $-\text{N}^+(\text{R}^5)_3\text{An}^-$ が全体として、カウンターアニオンをもつカチオン性N-含有ヘテロシクリルであるかまたはそれを含み、

M は、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム；カルシウム、亜鉛、または鉄(II)の1/2の価数分；または、アルミニウム(III)の1/3の価数分であるか、あるいはアンモニウムイオンまたは一級、二級、三級、もしくは四級有機アンモニウムイオンであり、

An^- は、 p 価のアニオンの1/ p 価分である、製造方法。

【請求項13】

m は2であり、

R^2 は、メチルまたは2,6-ジメトキシフェニルである、

請求項1~12のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項14】

請求項1~13のいずれか一項に記載の製造方法であって、水中で行う製造方法。

【請求項15】

下記式(V)：

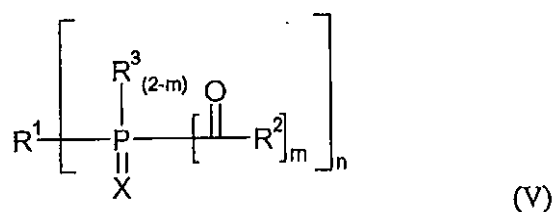
10

20

30

40

【化 1 0】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 、および m は、請求項 1 ~ 1 3 において式 (I) に対して記載したものと同一意味を有し、

X は、酸素または硫黄である。]

の化合物の製造方法であって、

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の製造方法によって式 (I) の化合物を調製する工程と、

式 (I) の化合物を、酸化剤または硫化剤と反応させる工程とを含む、製造方法。

【請求項 1 6】

20

請求項 1 に記載の式 (I) で表される化合物であって、

n は、1 より大きい整数であり；

m は、1 または 2 であり；

R^1 は、式 (IIe)：

【化 1 1】



30

の置換基であって、ここで、式 (IIe) 中、

R^* は、

ヘテロアリール- n -イル及び R^{10} -(Het-(C=O)-) $_n$ (式中、Het は独立に O または NR^4 のいずれかであり、 R^{10} はアルカン- n -イル、アルケン- n -イル、またはアリール- n -イルであり、そのカルボニル炭素は $C_{(2)}$ 炭素原子に結合している) からなる群から選択される n 価の置換基であり、

ここで、 R^{10} の前記アルカン- n -イル及びアルケン- n -イル置換基は、

・ -O-、- NR^4 -、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、- NR^4 (CO)-、-(CO) NR^4 - からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

40

・ アリールジイルによって 1 回または 2 回以上中断されているかまたは中断されておらず、

・ ヒドロキシ、 C_1 - C_8 -アルコキシ、-COOM、- $N(R^4)_2$ 、- $CO_2N(R^5)_2$ 、-COR 4 、-O COR 4 、- NR^4 (CO) R^5 、-(CO)OR 4 からなる群から選択される置換基によって 1 回または 2 回以上置換されているかまたは置換されておらず；

(1) 及び (2) は、それらの炭素原子を区別するための表記であり、ここで、 n 個の $C_{(1)}$ 炭素原子のそれぞれは、かっこの右側に示した結合「-」を介して、式 (I) に示された中央のリン原子に結合しており、

R^9 は互いに独立に、水素、アルキル、アルケニル、またはアリールであり、あるいは

50

2つの置換基 R^9 はそれらが両方とも $C_{(2)}$ に結合しているか否かに関係なく一緒になってアルカンジイルまたはアルケンジイルであり、

ここで、 R^9 の前記アルキル、アルケニル、アルカン-ジ-イル、及びアルケン-ジ-イル置換基は、

- ・ -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、-NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ ヘテロシクロジイル及びアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、C₆-C₁₄-アリール、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、-SO₃M、-COOM、-PO₃M₂、-PO(N(R⁵))₂、-PO(OR⁵)₂、-SO₂N(R⁴)₂、-N(R⁴)₂、-N(R⁴)₃⁺An⁻、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂、-Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}、-OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y} (式中y = 1、2、又は3)からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されておらず；

R^2 および R^3 は、互いに独立に、アリールまたはヘテロシクリル、アルキルまたはアルケニルであり、ここで、 R^2 および R^3 の前記アルキル及びアルケニル置換基は、

- ・ -O-、-NR⁴-、-CO-、-OCO-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)NR⁴-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ ヘテロシクロジイルおよびアリールジイルからなる群から選択される二価の残基によって1回または2回以上中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、C₆-C₁₄-アリール、ヘテロシクリル、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、-COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、-SO₂N(R⁴)₂、-NR⁴SO₂R⁵、-N(R⁴)₂、-N⁺(R⁴)₃An⁻、-CO₂N(R⁴)₂、-COR⁴、-OCOR⁵、-O(CO)OR⁵、-NR⁴(CO)R⁴、-NR⁴(CO)OR⁴、-O(CO)N(R⁴)₂、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂からなる群から選択される置換基によって1回または2回以上置換されているかまたは置換されていない；

ここで用いた全ての式において、

R^4 は、水素、C₁-C₈-アルキル、C₆-C₁₄-アリール、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいはN(R⁴)₂が全体としてN-含有ヘテロシクリルであり、

R^5 は、独立に、C₁-C₈-アルキル、C₆-C₁₄-アリール、およびヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいはN(R⁵)₂が全体としてN-含有ヘテロシクリルであり、

Mは、水素であるか、またはq価の金属イオンの1/q価に相当する分、またはアンモニウムイオン、またはグアニジウムイオン、または一級、二級、三級、又は四級有機アンモニウムイオンであり、

An⁻は、p価アニオンの1/p価に相当する分であり、

「アリール」は、炭素環式芳香族置換基を意味し、ここで、前記炭素環式芳香族置換基は、非置換であるか、又は、1つの環当たり3以下の同じ又は異なる置換基によって置換されており、前記置換基は、フッ素、塩素、シアノ、C₁-C₈-アルキル、C₁-C₈-ハロアルキル、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-ハロアルコキシ、及びフェニルからなる群から選択される、化合物。

【請求項 17】

以下の化合物：

トリメチロールプロパン トリス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート]、

トリメチロールプロパン モノアクリレート ビス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート]、

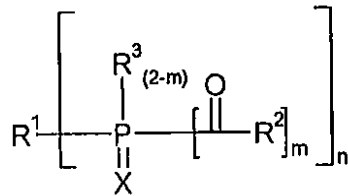
トリメチロールプロパン ビスアクリレート モノ-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート]

である、請求項 16 に記載の化合物。

【請求項 18】

下記式 (V) の化合物：

【化 13】



10

[式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 、および m は、請求項 16 の式 (I) について記載したものと同一意味を有し、

X は、酸素または硫黄である。]。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の以下の化合物：

トリメチロールプロパン トリス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル) プロパノエート]、

20

トリメチロールプロパン モノアクリレート ビス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル) プロパノエート]、

トリメチロールプロパン ビスアクリレート モノ-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスホリル) プロパノエート]。

【請求項 20】

請求項 18 または 19 に記載した化合物の、光開始剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノ及びビスアシルホスファン類並びにそれらのオキサイド又はサルファイド類を調製するための、汎用性が高く効率的な方法に関する。本発明はさらに、その方法によって得ることができる新規な光開始剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

光開始剤、特にモノ及びビスアシルホスファンオキシド類であってさらに官能化された置換基を有するものは大きな商業上の注目を集めているが、それは、光誘起された開裂が起こる波長についての調節が可能であり、あるいは移行、例えば食品包装中への移行を避けるために、その他の添加物、例えば、増感剤、安定剤、又は界面活性剤と結合可能である光開始剤が非常に望まれているからである。

【0003】

40

この 10 年間に、これらの目標を達成するための多くの取り組みが発表されている。

【0004】

欧州特許出願公開第 1 1 3 5 3 9 9 号公報には、モノ及びビスアシルホスファン類及びそれぞれのオキシド及びスルフィドを調製する方法が開示されており、その方法は、置換モノハロホスファン類又は置換ジハロホスファン類をアルカリ金属、あるいはマグネシウム及びリチウムの組み合わせと（必要に応じて触媒の存在下で）反応させる工程、さらに、得られたメタル化されたホスファン類をカルボン酸ハライドと反応させる工程、最後に、得られたモノ又はビスアシルホスファン類を、硫黄又は酸素移動性の酸化剤で酸化する工程を含む。

【0005】

50

国際公開第05/014605号により、最初にモノハロホスファン類又はジハロホスファン類を、溶媒中でプロトン源の存在下でアルカリ金属と反応させる工程、次に、その結果得られたホスファン類をカルボン酸ハライドと反応させる工程を含む方法によってビスアシルホスファン類を調製することが知られている。

【0006】

国際公開第2006/056541号にはビスアシルホスファン類の調製方法が開示されており、その方法は、元素状リン又は三八ロゲン化リン $P(Hal)_3$ をナトリウムで還元してリン化ナトリウム Na_3P を得る工程、次に、立体的に嵩高いアルコールを添加してナトリウムホスファイド $NaPH_2$ を得る工程、そのナトリウムホスファイドを2当量のカルボン酸ハライドと反応させてナトリウムビスアシルホスファイドを得る工程、そして最後にそのナトリウムビスアシルホスファイドを求電子剤と反応させてビスアシルホスファン類を得る工程を含む。

10

【0007】

国際公開第2006/074983号には、非プロトン性溶媒中、第三級脂肪族アミン又は芳香族アミンの存在下、加圧下において、20～200の温度で、モノクロロ又はジクロロホスフィン類を、水素を用いて最初に接触還元して、対応するハロゲンを有しないホスファン類を得て、次にそのホスファン類をカルボン酸ハライドと反応させてモノ又はビスアシルホスファン類を得ることによるビスアシルホスファン類の調製方法が開示されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1135399号公報

【特許文献2】国際公開第05/014605号

【特許文献3】国際公開第2006/056541号

【特許文献4】国際公開第2006/074983号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、リン原子上での非アシル置換基（一又は複数）の多様性のためには、上述した方法は以下のいずれかを必要とする：

30

・最初の還元又はメタル化工程において、そのような置換基（1又は複数）を既に有する有機モノ又はジハロホスファンを最初に用いること（これは、可能な置換パターンの多様性を著しく低下させる）、あるいは、

・例えば、ナトリウムホスファイド $NaPH_2$ を用いる場合、導入される置換基に反応性ハロゲン官能基を有する求電子性化合物の使用（これは、そのような方法を商業的に魅力の少ないものにする）。

【0010】

その結果、官能化されたモノ又はビスアシルホスファン類、並びにそれぞれのオキシド及びスルフィドを調製するための、効率が高かつ汎用性のある方法がなお必要とされている。

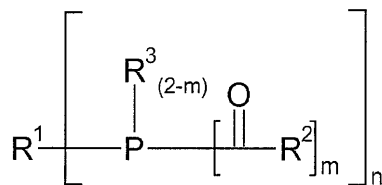
40

【課題を解決するための手段】

【0011】

下記式(1)の化合物を調製するための方法を発見した。

【化 1】



(I)

式 (I) 中、

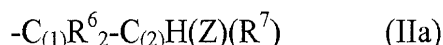
n は整数、好ましくは 1~6 の整数、より好ましくは 1、2、3、又は 4、及びなおさらに好ましくは 1 又は 2 であり、

m は、1 又は 2 である。

【 0 0 1 2 】

R¹ は、n が 1 である場合は、下記式 (IIa) :

【化 2】



で表される置換基であり、式 (IIa) 中、

(1) 及び (2) は、それらの炭素原子を区別するための表記であり、C₍₁₎ は式 (I) 中に示される中央のリン原子に結合しており、

Z は、-CN、-NO₂、-(CO)H、-(CO)R⁸、-(CO)OH、-(CO)OR⁸、-(CO)NH₂、-(CO)NH(R⁸)、-(CO)N(R⁸)₂、-(SO₂)R⁸、-(PO)(R⁸)₂、-(PO)(OR⁸)₂、-(PO)(OR⁸)(R⁸)、又はヘテロアリールであり、

R⁶ 及び R⁷ は、各置換基は独立に、水素、Z、又は R⁸ であり、

R⁸ は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよい置換基 R⁸ とは独立に、アルキル、アルケニル、又はアリールであるか、あるいは 2 つの置換基 R⁸ はそれら両方が置換基 Z の一部であるか又はそれらが Z、R⁶、及び R⁷ から選択される別の置換基に属するかどうかに関係なく、一緒になってアルカンジイル又はアルケンジイルであり、あるいはそれに代えて、式 (IIa) の置換基中に 2 つの置換基 -(CO)R⁸ が存在する場合には、一緒になって -O- 又は -NR⁴- であり、

ここで、上記アルキル、アルケニル、アリール、アルカンジイル、及びアルケンジイル置換基は、

- ・ -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、-NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O- からなる群から選択される非連続の官能基によって 1 回、2 回、又は 2 回より多く中断されているか又は中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヘテロ環ジイル及びアリールジイルからなる群から選択される二価の基によって 1 回、2 回、又は 2 回より多く中断されているか又は中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、C₆-C₁₄-アリール、C₁-C₈-アルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、-SO₃M、-COOM、-PO₃M₂、-PO(N(R⁵))₂、-PO(OR⁵)₂、-SO₂N(R⁴)₂、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-NR⁴(CO)R⁵、-(CO)OR⁴、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂、-Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}、-OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y} (式中 y = 1、2、又は 3)、及び好ましくは -N(R⁴)₃⁺An- からなる群から選択される置換基によって 1 回、2 回、又は 2 回より多く置換されているか又は置換されていない。

【 0 0 1 3 】

あるいは、R¹ は、n が 1 である場合は、下記式 (IIb)、(IIc)、又は (IId) で表される置換基である。

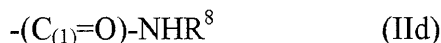
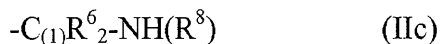
10

20

30

40

【化 3】



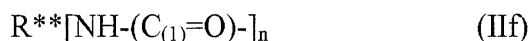
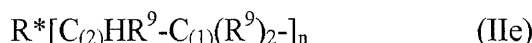
式中、(1)は式(1)に示される中央のリン原子に結合した炭素原子を示す。

【0014】

そして、

R^1 は、 n が1より大きな場合、特に n が2~6、好ましくは2、3、又は4である場合、あるいは別の態様において、 n が2である場合は、下記式(IIe)又は(IIf)の置換基である。

【化 4】



ここで、式(IIe)において、

R^* は、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ からなる群から選択される二価の基($n=2$ に対し)であるか、あるいは、ヘテロアリール- n -イル及び $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$ (式中、Hetは独立に0又は NR^4 のいずれかであり、 R^{10} はアルカン- n -イル、アルケン- n -イル、又はアリール- n -イルであり、そのカルボニル炭素は $C_{(2)}$ 炭素原子に結合している)からなる群から選択される n 価の置換基であり、

ここで、 R^{10} の上記アルカン- n -イル及びアルケン- n -イル置換基は、

- ・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-(CO)NR^4-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、アリールジイルによって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルコキシ、 $-COOM$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているか又は置換されていない。

式中、(1)及び(2)は、それらの炭素原子を区別するための表記であり、ここで、 n 個の $C_{(1)}$ 炭素原子のそれぞれは、かつこの右側に示した結合「-」を介して、式(1)に示された中央のリン原子に結合している。

R^9 は互いに独立に、水素、アルキル、アルケニル、又はアリールであり、あるいは2つの置換基 R^9 はそれらが両方とも $C_{(2)}$ に結合しているか否かに関係なく一緒になってアルカンジイル又はアルケンジイルであり、

ここで、 R^9 の上記アルキル、アルケニル、アルカン- n -イル、及びアルケン- n -イル置換基は、

- ・ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2NR^4-$ 、 $-NR^4SO_2-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)NR^4-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-(CO)NR^4-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ 、 $-O(CO)NR^4-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ 、 $-OSi(R^5)_2-$ 、 $-OSi(R^5)_2O-$ 、 $-Si(R^5)_2O-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヘテロ環ジイル及びアリールジイルからなる群から選択される二価の基によって1回、2回、又は2回より多く中断されてい

10

20

30

40

50

るか又は中断されておらず、

・ それに加えて、あるいはそれに代えて、オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アジド、 C_6-C_{14} -アリール、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO(N(R^5)_2)_2$ 、 $-PO(OR^5)_2$ 、 $-SO_2N(R^4)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$ 、 $-NR^4(CO)N(R^4)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ (式中 $y = 1, 2, \text{又は} 3$)、及び好ましくは $-N(R^4)_3^+An^-$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているか又は置換されていない。

ここで、式(II f)中、

R^{**} は、アルカン-n-イル、アルケン-n-イル、及びアリール-n-イルからなる群から選択される n 価の置換基であり、 R^{**} は式中の窒素原子に結合しており、

ここで、上記のアルカン-n-イル及びアルケン-n-イル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)NR^4-$ 、 $-(CO)NR^4-$ 、あるいは、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ウレトジオン、ピウレット、又はアロファネート基からなる群から選択される非連続の官能基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

・ それに加えて、あるいはそれに代えて、アリールジイルによって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヒドロキシ、 $-NCO$ 、 C_1-C_8 -アルコキシ、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているか又は置換されていない。

式中、(1)はその炭素原子を区別するための表記であり、ここで、 n 個の $C_{(1)}$ 炭素原子のそれぞれは、かっこの右側に示した結合「-」を介して、式(1)に示された中央のリン原子に結合している。

【0015】

R^2 及び R^3 は、互いに独立に、アリール又はヘテロ環、アルキル又はアルケニルであり、 R^2 及び R^3 の上記アルキル及びアルケニル置換基は、

・ $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ 、 $-O(CO)NR^4-$ 、 $-NR^4(CO)NR^4-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヘテロ環ジイル及びアリールジイルからなる群から選択される二価の基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

・ それに加えて、あるいはそれに代えて、オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール、ヘテロシクリル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 $-COM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2N(R^4)_2$ 、 $-NR^4SO_2R^5$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-N^+(R^4)_3An^-$ 、 $-CO_2N(R^4)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^5$ 、 $-O(CO)OR^5$ 、 $-NR^4(CO)R^4$ 、 $-NR^4(CO)OR^4$ 、 $-O(CO)N(R^4)_2$ 、 $-NR^4(CO)N(R^4)_2$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているか又は置換されていない。

【0016】

ここで用いた全ての式において、

R^4 は、水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、及びヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^4)_2$ が全体としてN-含有ヘテロ環であり、

R^5 は、独立に、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、及びヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^5)_2$ が全体としてN-含有ヘテロ環であり、

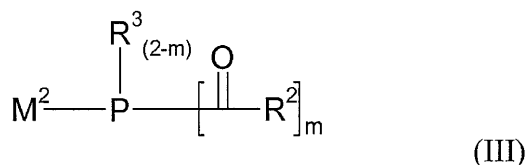
M は、水素であるか、 q 価の金属イオンの $1/q$ 価に相当する分、又はアンモニウムイオン、又はグアニジウムイオン、あるいは一級、二級、三級、又は四級有機アンモニウムイオン、特に、式： $[N(C_1-C_{18}\text{-アルキル})_sH_t]^+$ (s は1、2、又は3であり、 t は $(4-s)$ である)のアンモニウムイオンであり、

An^- は、 p 価アニオンの $1/p$ 価に相当する分である。

【 0 0 1 7 】

式 (I) の化合物を調製する方法は、下記式 (III) :

【 化 5 】

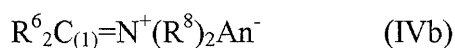
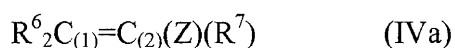


の化合物を、

10

nが1である場合には、下記式 (IVa) 、 (IVb) 、 (IVc) 、又は (IVd) :

【 化 6 】

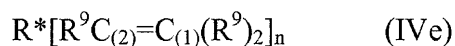


20

の化合物と反応させ、

nが1より大きい (n > 1) 場合には、下記式 (IVe) 又は (IVf) :

【 化 7 】



の化合物と反応させる工程を少なくとも含む。

30

【 0 0 1 8 】

ここで、式 (III) 及び (IVa) ~ (IVf) において、

(1) 、 (2) 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^* 、 R^{**} 、 n 、 m 、 An^- 、 及び Z は、上で式 (I) 及び (IIa) ~ (IIf) について記載したものと同一意味を有する。

式 (III) においては、

M^2 は、水素、q価の金属イオンの1/qに相当する分であり、あるいはアンモニウムイオン又はヘテロシクリリウムカチオン、グアニジウムイオン、あるいは、一級、二級、三級、又は四級有機アンモニウムイオン、特に、式: $[\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-アルキル})_s\text{H}_t]^+$ (s は1、2、又は3であり、tは(4-s)である) のアンモニウムイオンであり、

 M^2 が水素である場合には、上記反応は、塩基の存在下で行われる。

40

【 0 0 1 9 】

M^2 がq価の金属イオンの1/q価の分であるか又は第四級有機アンモニウムイオン又はヘテロシクリリウムカチオンである一つの態様では、酸、好ましくは、水中又は水性標準系中で測定して25 において5未満のpKaを有する酸を、反応後に添加して、中間体をプロトン化させる。

【 0 0 2 0 】

式 (I) の化合物は、標準的な操作、例えば、アルキル化、求核置換、酸によるプロトン化、塩基による脱プロトン化によってさらに官能化してもよく、場合によっては次に任意選択により式 (I) の別の化合物を得るためにイオン交換などを行ってもよい。

【 0 0 2 1 】

50

さらなる詳細は、実施例において示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の範囲は、上で及び以下に説明した置換基の定義、パラメータ、及び説明の全ての組み合わせを包含し、それは一般的な、あるいは好ましい又は好適な態様の範囲内のいずれにおいても、互いの全ての組み合わせを包含し、すなわち、具体的な範囲及び好ましい範囲の間の全ての組み合わせを包含する。

【0023】

本明細書で用いる場合にはいつでも、「含む」、「例えば」、「など」、及び「のような」の用語は、「それらを含むがそれらには限定されない」あるいは「例えば、限定することなく」という意味をそれぞれ表す。

10

【0024】

本明細書で用いる場合、特に別途具体的に明記されていない限り、「アリール」は、炭素環式芳香族置換基を意味し、その炭化環式芳香族置換基は、非置換であるか、又は、1つの環当たり5以下の同じ又は異なる置換基によって置換されている。例えば、かつ好ましくは、置換基は、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素、ニトロ、シアノ、ホルミルもしくは保護されたホルミル、ヒドロキシルもしくは保護されたヒドロキシル、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -ハロアルキル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -ハロアルコキシ、 C_6 - C_{14} -アリール、特に、フェニル及びナフチル、ジ(C_1 - C_8 -アルキル)アミノ、(C_1 - C_8 -アルキル)アミノ、 $CO(C_1$ - C_8 -アルキル)、 $OCO(C_1$ - C_8 -アルキル)、 $NHCO(C_1$ - C_8 -アルキル)、 $N(C_1$ - C_8 -アルキル) $CO(C_1$ - C_8 -アルキル)、 $CO(C_6$ - C_{14} -アリール)、 $OCO(C_6$ - C_{14} -アリール)、 $NHCO(C_6$ - C_{14} -アルキル)、 $N(C_1$ - C_8 -アルキル) $CO(C_6$ - C_{14} -アリール)、 $COO-(C_1$ - C_8 -アルキル)、 $COO-(C_6$ - C_{14} -アリール)、 $CON(C_1$ - C_8 -アルキル) $_2$ 、又は $CONH(C_1$ - C_8 -アルキル)、 CO_2M 、 $CONH_2$ 、 SO_2NH_2 、 $SO_2N(C_1$ - C_8 -アルキル) $_2$ 、 SO_3M 、及び PO_3M_2 からなる群から選択される。

20

【0025】

好ましい態様では、炭素環式芳香族置換基は、非置換であるか又はフッ素、塩素、シアノ、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -ハロアルキル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -ハロアルコキシ、 C_6 - C_{14} -アリール、特にフェニルからなる群から選択される、1つの環当たり3つ以下の同一又は異なる置換基で置換されている。

【0026】

30

さらに好ましい態様では、炭素環式芳香族置換基は、非置換であるか、又はフッ素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -パーフルオロアルキル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -パーフルオロアルコキシ、及びフェニルからなる群から選択される、1つの環当たり3つ以下の同一又は異なる置換基で置換されている。

【0027】

上で示した定義はそれらの好ましい範囲も含めて、「アリールジイル」及び「アリール-n-イル」置換基にも同様に適用される。好ましいアリール置換基は、 C_6 - C_{14} -アリール置換基、さらに好ましくは、フェニル、ナフチル、フェナントレニル、及びアントラセニルである。 C_6 - C_{14} の語は、各炭素環式芳香族環システムの炭素原子の数が6~14であることを意味する。上述した可能なかつ好ましい置換パターンも同様に適用可能である。

40

【0028】

本明細書で用いる場合、特に別段の記載がなければ、「ヘテロシクリル(heterocyclyl)」は、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族、又は脂環式及び芳香族置換基が混ざった置換基を意味し、置換基中で1つの環当たり0、1、2、又は3つの骨格原子が(但し、その全体の環システムの中の少なくとも1つの骨格原子が)、窒素、硫黄、及び酸素からなる群から選択されるヘテロ原子であり、これら置換基は非置換であるか又は1つの環当たり5以下の同一の又は異なる置換基によって置換されており、後者の置換基は、炭素環式芳香族置換基について上で挙げたものと、好ましい範囲も含めて同じ群から選択される。

【0029】

好ましいヘテロシクリル置換基及びヘテロアリール置換基はそれぞれ、ピリジニル、オ

50

キサゾリル、チオフェニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、フラニル、インドリル、ピリダジニル、ピラジニル、イミダゾリル、ピリミジニル、及びキノリニルであり、これらは非置換であるか、又はフッ素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -パーフルオロアルキル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -パーフルオロアルコキシ、及びフェニルからなる群から選択される1、2、又は3つの置換基で置換されている。

【0030】

上に示した定義はそれらの好ましい範囲も含めて、「ヘテロシクリリウム(heterocyclium)」及び「ヘテロアリリウムカチオン(heteroaryl cation)」、及び二価の「ヘテロシクロジイル」及び「ヘテロアリアルジイル」置換基にも同様に適用される。

10

【0031】

好ましいヘテロシクリリウムカチオンは、 N -(C_1 - C_8 -アルキル)イミダゾリウム又はピリジニウムカチオンである。

【0032】

本明細書で用いる場合、特に別段の記載がない限り、「保護されたホルミル」は、アミナール、アセタール、又は混合アミナールアセタールに変換することによって保護されたホルミル置換基であり、アミナール、アセタール、及び混合アミナールアセタールは非環状又は環状のいずれかである。

【0033】

例えば、かつ好ましくは、保護されたホルミルは1,1-(2,4-ジオキシシクロペンタンジイル)である。

20

【0034】

本明細書で用いる場合、特に別段の記載がない限り、「保護されたヒドロキシル」は、ケタール、アセタール、又は混合アミナールアセタールに変換することによって保護されたヒドロキシル基であり、アミナール、アセタール、及び混合アミナールアセタールは非環状又は環状のいずれかである。保護されたヒドロキシルの具体例はテトラヒドロピラニル(O-THP)である。

【0035】

本明細書で用いる場合、特に別段の記載がない限り、「アルキル」、「アルカンジイル」、「アルケニル」、「アルケンジイル」、「アルカン-n-イル」、及び「アルケン-n-イル」は、直鎖、あるいは部分的に又は全体として環状であり、分岐しているか又は分岐していない。

30

【0036】

「 C_1 - C_{18} -アルキル」の語は、その直鎖、あるいは部分的に又は全体として環状であり、分岐しているか又は分岐していないアルキル置換基が、その C_1 - C_{18} -アルキル置換基の場合によっては存在する置換基の炭素原子を除いて、1～18の炭素原子を含むことを意味する。これと同じことが、「アルカンジイル」、「アルケニル」、「アルケンジイル」、「アルカン-m-イル」、及び「アルケン-n-イル」、並びに、示された数の炭素原子を有するさらなる置換基に同様に適用される。

【0037】

疑念を避けるために、「アルケニル」の語は、直鎖状、あるいは部分的に又は全体として環状、分岐、又は非分岐の置換基内のその位置に関わらず、少なくとも1つの炭素炭素二重結合を含む置換基を意味する。

40

【0038】

C_1 - C_4 -アルキルの具体例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、tert-ブチルである。 C_1 - C_8 -アルキルの追加の例は、 n -ペンチル、シクロヘキシル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、イソオクチルである。 C_1 - C_{18} -アルキルの追加の例は、ノルボルニル、アダマンチル、 n -デシル、 n -ドデシル、 n -ヘキサデシル、 n -オクタデシルである。

【0039】

50

C₁-C₈-アルカンジイル置換基の具体例は、メチレン、1,1-エチレン、1,2-エチレン、1,1-プロピレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,1-ブチレン、1,2-ブチレン、2,3-ブチレン、及び1,4-ブチレン、1,5-ペンチレン、1,6-ヘキシレン、1,1-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,2-シクロヘキシレン、並びに1,8-オクチレンである。

【0040】

C₁-C₄-アルコキシ置換基の具体例は、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、及びtert-ブトキシである。C₁-C₈-アルコキシの追加の例は、シクロヘキシルオキシである。

【0041】

C₂-C₁₈-アルケニル及びC₂-C₈-アルケニル置換基の具体例は、アリル、3-プロペニル、及びブテン-2-イルである。

10

【0042】

上で用いたように、「C₁-C₈-ハロアルキル」及び「C₁-C₈-ハロアルコキシ」は、ハロゲン原子によって1回、1回より多く、又は完全に置換されたC₁-C₈-アルキル及びC₁-C₈-アルコキシである。フッ素によって完全に置換された置換基は、それぞれ、「C₁-C₈-パーフルオロアルキル」及び「C₁-C₈-パーフルオロアルコキシ」といわれる。

【0043】

C₁-C₈-ハロアルキル置換基の具体例は、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、クロロメチル、フルオロメチル、ブromoメチル、2-ブromoエチル、2-クロロエチル、ノナフルオロブチル、及びn-パーフルオロオクチルである。

20

【0044】

本発明の方法は、式(III)の化合物を用いることを必要とする。そのような化合物は、例えばそれ自体公知の任意の方法で調製でき、好ましくは以下の工程によって調製できる：

A) 元素状リンを、アルカリ又はアルカリ土類金属と、任意選択により場合によっては触媒又は活性化剤の存在下で、溶媒中で接触させて、金属ホスファイドM³₃Pを得る工程(式中、M³はアルカリ又は1/2当量分のアルカリ土類金属であり、ここで、ホスファイドは通常、ポリマー形態で存在し、したがって、時々ポリホスファイドといわれる)、

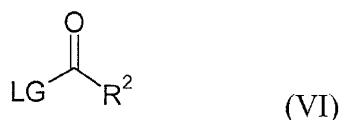
B) 任意選択により、場合により触媒又は活性化剤の存在下で、場合によりプロトン源を添加して、金属二水素ホスファイドM³PH₂を得る工程(この金属二水素ホスファイドM³PH₂は、プロトン源次第で複合体として存在し得る)、

30

C) 上記二水素ホスファイド(dihydrogenphosphide)を

・ 2当量の下記式(VI)：

【化8】

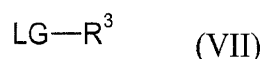


の酸ハライドと反応させて、式(III)(式中、mは2である)の化合物を得る工程、又は、

40

・ 1当量の式(VI)の化合物と最初に反応させ、次に1当量の下記式(VII)：

【化9】



の化合物と反応させるか、これを逆の順で行うことによって、式(III)(式中、mは1である)の化合物を得る工程、

さらに、M³がM²と異なる限りにおいて、下記式(VIII)：

【化 1 0】



(式中、qは金属イオン M^2 の原子価を示す。)
の金属塩、又は下記式 (IX) :

【化 1 1】



(式中、Anはp価のアニオンの1/p当量分である。)
の酸とのさらなる反応を行う工程。

【0 0 4 5】

ここで、上記式 (III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、及び (VIII) において、
 R^2 、 R^3 、m、及び M^2 は、式 (I) について示したものと同一意味を有し、
LGは、脱離基、好ましくは、塩素、臭素、又はヨウ素、あるいは C_1 - C_8 -アルキルスルホニルオキシを表す。

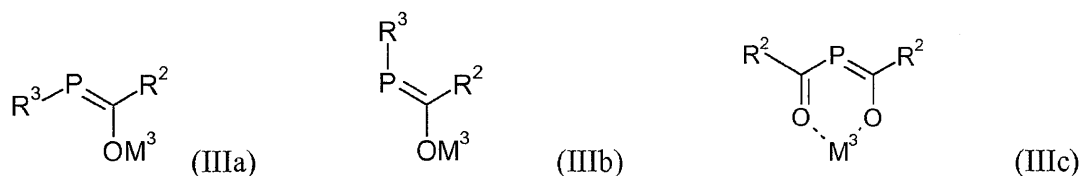
【0 0 4 6】

あるいは、m=1である式 (III) の化合物は、例えばかつ好ましくは、ホスフィン $H_2P R^3$ を、2当量の塩基の存在下で、1当量の式 (VI) の酸ハライドと接触させる工程によって、あるいは、ホスファイド $M^3 H P R^3$ を1当量の式 (VI) の酸ハライドと接触させて、 M^3 が M^2 と異なる限りにおいて、式 (VIII) のいずれかの金属塩とのさらなる反応によって調製される。ここで、式 (III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、及び (VIII) において、 R^2 、 R^3 、m、及び M^2 は式 (I) に対して示した意味と同じ意味を有し、LGは、脱離基、好ましくは、塩素、臭素、又はヨウ素、あるいは C_1 - C_8 -アルキルスルホニルオキシを表す。

【0 0 4 7】

疑念を避けるために、上に示した式 (III) の化合物は、式 (IIIa)、(IIIb)、及び (IIIc) の異性体も当然包含し、これらは、一般に、溶液及び固体状態で存在しかつ観測可能である。

【化 1 2】



【0 0 4 8】

上に示した式 (III) はまた、二量体、三量体、及びそれより高次の凝集した複合体、並びに溶媒和複合体、又はその金属がそこに示した化合物に配位している他の化合物をも当然包含する。

【0 0 4 9】

式 (IIIa)、(IIIb)、及び (IIIc) の異性体は、典型的には、溶液及び固体状態において存在し且つ観察可能である。

【0 0 5 0】

R^1 が式 (IIa) の置換基である式 (IVa) 及び (I) の化合物における一つの態様においては、

nが1であり、mが1又は2、好ましくは2であり、

Zは、-CN、-(CO) R^8 、-(CO)OR 8 、-(CO)N(R^8) $_2$ 、-(SO $_2$) R^8 、-(PO)(R^8) $_2$ 、-(PO)(OR 8) $_2$ 、-(PO)(OR 8)(R^8)、又は2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素、Z、又は R^8 であり、

R^8 は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、又は C_6 - C_{14} -アリールであるか、あるいは2つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基Zの一部であるか又はZ、 R^6 、及び R^7 から選択される異なる置換基に属するかに関わりなく、一緒になって C_1 - C_4 -アルカンジイル又は C_2 - C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは2つの置換基-(CO) R^8 が式 (IIa) の置換基中に存在する場合には一緒になって-O-又は-N R^4 -であり、

ここで、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_1 - C_4 -アルカンジイル、及び C_2 - C_4 -アルケンジイル置換基は、

- ・ -O-、-N R^4 -、-CO-、-OCO-、-O(CO)O-、又は-O(CO)O-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ それに加えて、或いはそれに代えて、オキソ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 C_6 - C_{14} -アリール、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニル、 $PO(OR^5)_2$ 、-N(R^4) $_2$ 、-CO $_2$ N(R^5) $_2$ 、-Si(OR^5) $_y$ (R^5) $_{3-y}$ 、-OSi(OR^5) $_y$ (R^5) $_{3-y}$ (式中、 $y = 1, 2$ 、又は3である)、及び好ましくは-N(R^4) $_3^+An^-$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているかまたは置換されていない。

【0051】

R^1 が式 (IIa) の置換基である式 (IVa) 及び (I) の化合物における別の態様においては、

n が1であり、 m が1又は2、好ましくは2であり、

Zは、-CN、-(CO) R^8 、-(CO) OR^8 、-(CO)N(R^8) $_2$ 、-(SO $_2$) R^8 、-(PO)(R^8) $_2$ 、-(PO)(OR^8) $_2$ 、又は2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 は水素であり、

R^7 は水素、Z、又は R^8 であり、

R^8 は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニルであるか、あるいは2つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基Zの一部であるか又はZ、 R^6 、及び R^7 から選択される異なる置換基に属するかに関わりなく、一緒になって C_1 - C_4 -アルカンジイル又は C_2 - C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは2つの置換基-(CO) R^8 が式 (IIa) の置換基中に存在する場合には一緒になって-O-又は-N R^4 -であり、

ここで、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_1 - C_4 -アルカンジイル、及び C_2 - C_4 -アルケンジイル置換基は、

- ・ -O-、-N R^4 -、-CO-からなる群から選択される非連続の官能基によって1回中断されているかまたは中断されておらず、

- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、オキソ、ヒドロキシ、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニル、 $PO(OR^5)_2$ 、-N(R^4) $_2$ 、-CO $_2$ N(R^5) $_2$ 、-Si(OR^5) $_y$ (R^5) $_{3-y}$ 、-OSi(OR^5) $_y$ (R^5) $_{3-y}$ (式中、 $y = 1, 2$ 、又は3である)、及び好ましくは-N(R^4) $_3^+An^-$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、または2回より多く置換されているかまたは置換されていない。

【0052】

R^1 が式 (IIa) の置換基である式 (IVa) 及び (I) の化合物における別の態様においては、

n が1であり、 m が1又は2、好ましくは2であり、

Zは、-CN、-(CO) OR^8 、-(SO $_2$) R^8 、-(PO)(R^8) $_2$ 、-(PO)(OR^8) $_2$ 、又は2-ピリジルからなる群から選択される置換基であり、

R^6 は水素であり、

R^7 は水素、Z、又はメチルであり、

R^8 は、式 (IIa) の置換基中に存在してもよいさらなる置換基 R^8 とは独立に、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニルであるか、あるいは2つの置換基 R^8 は、それら両方が置換基Zの一部であるか又はZ、 R^6 、及び R^7 から選択される異なる置換基に属するかに関わりなく

、一緒になって C_1-C_4 -アルカンジイル又は C_2-C_4 -アルケンジイルであるか、あるいは2つの置換基- $(CO)R^8$ が式(IIa)の置換基中に存在する場合には一緒になって-O-又は-NR⁴-であり、

ここで、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_1-C_4 -アルカンジイル、及び C_2-C_4 -アルケンジイル置換基は、

- ・ -O-、-NR⁴ -からなる群から選択される非連続の官能基によって1回中断されているかまたは中断されておらず、
- ・ それに加えて、あるいはそれに代えて、ヒドロキシ、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニル、 $-PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ (式中、 $y = 1, 2$ 、又は3である)、及び好ましくは $-N(R^4)_3^+An^-$ からなる群から選択される置換基によって1回、2回、又は2回より多く置換されているか又は置換されていない。

10

【0053】

さらなる態様において、式(IVa)の以下の化合物が用いられる。

・ アクリル酸又はメタクリル酸の C_1-C_8 -アルキルエステル。ここで C_1-C_8 -アルキルは非置換であるか又は上述した置換パターンにしたがって置換されており、好ましくは、メチル-、エチル-、n-ブチル-、iso-ブチル-、tert-ブチル-、2-エチルヘキシル-、及び2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、3-(アクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、2-アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

20

- ・ -不飽和スルホン、例えば、フェニルビニルスルホン、
- ・ -不飽和ラクトン、例えば、-メチレン- -ブチロラクトン、
- ・ -不飽和 C_1-C_8 -アルキルホスホネート化合物、例えば、ジエチルビニルホスホネート、
- ・ 芳香族化合物、例えば、2-及び4-ビニルピリジン、
- ・ ニトリル類、例えば、アクリロニトリル、
- ・ その他の不飽和酸、例えば、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及び桂皮酸の C_1-C_8 -アルキルエステル (ここで、 C_1-C_8 -アルキルは、非置換であるか、又は上述した置換パターンにしたがって置換されている)、
- ・ マレイン酸及びイタコン酸の酸無水物。

30

そして、式(I)の個別の化合物は、式(IVa)の化合物と式(III)の化合物との個別の反応によって得ることができる化合物である。

【0054】

さらなる態様においては、式(IVa)の以下の化合物が用いられる。

イタコン酸無水物、マレイミド、アクリロニトリル、-メチレン- -ブチロラクトン、フェニルビニルスルホン、ジエチルビニルホスホネート、メチルアクリレート、3-(アクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、ジメチルイタコネート、酢酸ビニル、2-ビニルピリジン、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール。

【0055】

R^1 が式(IIb)の置換基である式(IVb)及び(I)の一態様の化合物においては、 R^6 が水素であり、 R^8 が C_1-C_8 -アルキルであり、 An^- がハライドである。式(IVb)の化合物の例は、N,N-ジメチルメチレンイミニウムクロライドである。

40

【0056】

R^1 が式(IIc)の置換基である別の態様の化合物(IVc)及び(I)においては、 R^6 が C_1-C_8 -アルキル又は C_6-C_{14} -アリールであり、 R^8 が C_1-C_8 -アルキル又は C_6-C_{14} -アリールである。

【0057】

R^1 が式(IId)の置換基である(IVd)及び(I)の一つの態様の化合物においては、 R^8 が C_1-C_8 -アルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、又は C_6-C_{14} -アリールである。式(IVd)の化合物の例は、シクロヘキシルイソシアネートである。

50

【 0 0 5 8 】

R^1 が式 (Ile) の置換基である式 (IVe) 及び (I) の化合物における一つの態様では、

n が 2 であり、 m は 1 又は 2、好ましくは 2 であり、

R^* は、 $-CO-$ 又は $-SO^2-$ 、好ましくは $-SO^2-$ であり、

R^9 は互いに独立に、水素、 C_1-C_8 -アルキルであるか、あるいは 2 つの置換基 R^9 はそれらが共に $C_{(2)}$ に結合しているか否かに関わらず、一緒になって C_2-C_8 -アルカンジイルであり、好ましくは全ての置換基 R^9 が水素である。

【 0 0 5 9 】

式 (IVe) の一つの具体的な化合物は、ジビニルスルホンである。

10

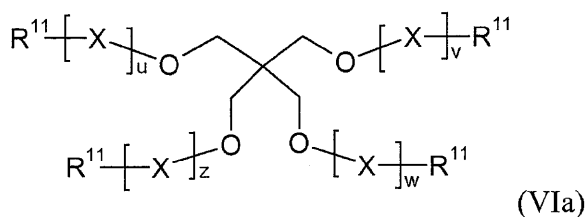
【 0 0 6 0 】

R^1 が式 (IIa) 又は (Ile) の置換基である式 (I) の化合物の一つのさらなる態様では、

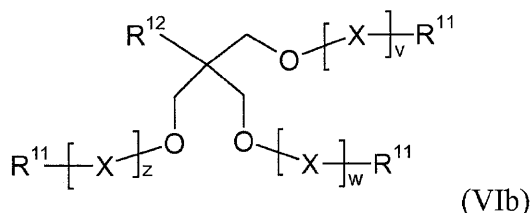
m が 1 又は 2、好ましくは 2 であり、

R^* が、下記式 (VIa) 又は (VIb) 又は (VIc) 又は (VIId) 又は (VLe) の置換基である。

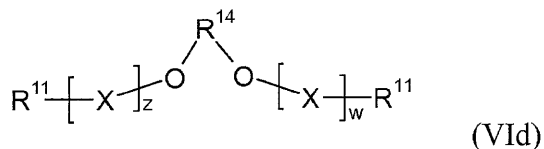
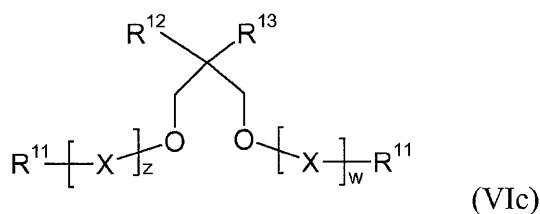
【 化 1 3 】



20



30



40



ここで、

式 (VIa) である場合、 n は 1、2、3、又は 4 であり、

式 (VIb) である場合、 n は 1、2、又は 3 であり、

式 (VIc) 及び (VIId) である場合、 n は 1 又は 2 であり、

式 (VLe) である場合、 n は 1 であり；

50

かつ、

置換基 R^{11} のうちの n 個は、 $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$ （式中、(1)はその炭素原子を区別するための表記であり、その n 個の $C_{(1)}$ 炭素原子のそれぞれは式(1)に示した中央のリン原子に結合しており、 R^{11} はそのカルボニル炭素で X に結合しており、 R^{15} は水素又はメチルである）であり、残りの R^{11} 基はそれが存在する場合には、水素又は $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$ であり；

各 X は、独立に、 $-OCH_2-CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-OCH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-OCH_2-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$ からなる群から選択され；

u 、 v 、 w 、及び z は独立に、0又は1～20の整数、好ましくは0又は1～10の整数、より好ましくは0又は1～5の整数から選択される。

10

別の態様では、 u 、 v 、 w 、及び z は全て0（ゼロ）である。

zz は、1～100の整数、好ましくは2～100の整数、より好ましくは3～20の整数から選択される。

R^{12} 及び R^{13} は独立に、水素、 C_6-C_{14} -アリール、又は C_1-C_{18} -アルキルからなる群から選択され；

R^{14} は、 C_2-C_{18} -アルカンジイルであるか、又は X_2 であり、 X_2 は独立に、 $-CHR^{16}-CH_2-(O-CHR^{16}-CH_2-)_fO-(CHR^{16}CH_2)-$ 、 $-CH_2-CHR^{16}-(O-CH_2-CHR^{16}-)_fO-(CHR^{16}CH_2)-$ （ f は0又は1～20の整数であり、 R^{16} はメチル又は水素である）である。

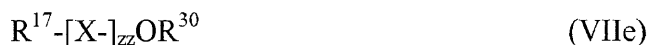
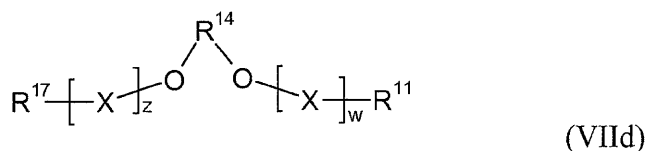
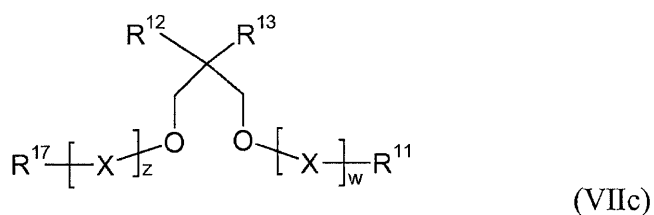
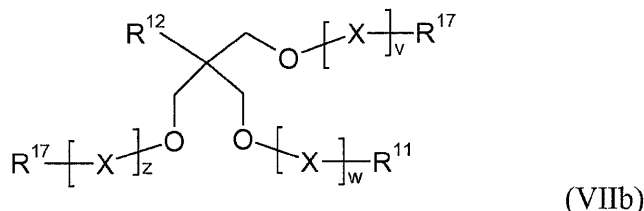
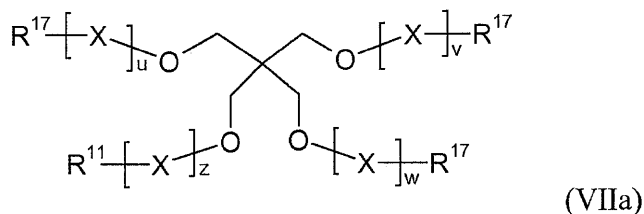
R^{30} は、水素又は C_6-C_{14} -アリール又は C_1-C_{18} -アルキルからなる群から選択され、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 $tert$ -ブチル、及びフェニルが好ましく、水素、メチル、及びエチルがなおさらに好ましい。

20

【0061】

式(VIa)～(VIe)の化合物は、以下の式(VIIa)～(VIIe)の化合物を、式(III)の化合物と反応させることによって得ることができる。

【化 1 4】



式中、置換基 R^{17} は、それぞれ独立に、好ましくは同一に、水素又は $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$ からなる群から選択される。

【0062】

式(VIIa)の具体的な化合物は、モノ-、ジ-、トリ-、又はテトラ-アクリル化もしくは-メタクリル化されたペンタエリスリトール、又はそれらの混合物、又はそれらのエトキシ化もしくはプロポキシ化もしくは混合エトキシ化及びプロポキシ化された類縁体である。

【0063】

式(VIIb)の具体的な化合物は、モノ-、ジ-、もしくはトリ-アクリル化もしくは-メタクリル化されたトリメチロールプロパン、又はモノ-、ジ-、もしくはトリ-アクリル化もしくは-メタクリル化されたグリセロール、またはそれらの混合物、又はそれらのエトキシ化もしくはプロポキシ化もしくは混合エトキシ化及びプロポキシ化された類縁体である。さらなる例は、1,3-ブタンジオールジアクリレート及び1,3-ブタンジオールジアクリレートである。

【0064】

式(VIIc)の具体的な化合物は、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、グリセロールジ-又は-トリ-アクリレート；糖アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリスロール(erythrol)、ポリエチレングリコールのジ-又はポリ-アクリレート；エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、及びポリカーボネート(メタ)アクリレートである。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

式 (VII d) の具体的な化合物は、1,2-プロパンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート；糖アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリスロール ポリエチレングリコールのモノ、ジ、又はポリアクリレートである。

【 0 0 6 6 】

式 (VII e) の具体的な化合物は、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノメチル又はモノエチルエーテルのアクリル又はメタクリル酸エステルであり、この場合、zzは2～100、好ましくは3～20の整数である。

10

【 0 0 6 7 】

式 (VI a) ～ (VI d) の化合物は、これまでに知られていなかった高い有用な架橋及び結合特性を有する多官能光開始剤として特に有用である。

【 0 0 6 8 】

u、v、z、及びyのうち少なくとも1つがゼロではない式 (VI a) ～ (VI d) の化合物、及び式 (VI e) の化合物は、(光開始剤であることに加えて)高い効率並びに良好な乳化性能を有する光開始剤として特に有用であり、このことはこれらの化合物を、優れた性能を備えた乳化重合における光開始剤として用いることを可能にする。

【 0 0 6 9 】

式 (I) 及び (III) の化合物における一つの態様では、

20

mは1又は2、好ましくは2であり、

R^2 は、 C_6-C_{14} -アリール又はヘテロシクリルであるか、あるいは C_1-C_{18} -アルキル又は C_2-C_{18} -アルケニルであり、

これは、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N^+(R^4)_2An^-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^4(CO)-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ 、 $-(CO)NR^4-$ からなる群から選択される非連続の官能基によって1回、2回、又は2回より多く中断されているか又は中断されておらず、

これは、それに加えて、あるいはそれに代えて、ハロゲン、シアノ、 C_6-C_{14} -アリール；ヘテロシクリル、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_4-C_{15} -アリールアルキル、 $-COOM$ 、 $SO_2N(R^4)_2-$ 、 $N(R^4)_2-$ 、 $-N^+(R^4)_3An^-$ 、 $-CO_2N(R^4)_2$ からなる群から選択される置換によって1回、2回、又は2回より多く置換されているかまたは置換されておらず、

30

ここで、

R^4 は、水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、 C_7-C_{15} -アリールアルキル、及びヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^4)_2$ が全体としてN-含有ヘテロ環であるか、あるいは $N^+(R^4)_2An^-$ 及び $N^+(R^4)_3An^-$ が全体として対イオン(カウンターイオン)をもつカチオン性N-含有ヘテロ環であるか又はそれを含み、

R^5 は、 C_1-C_8 -アルキル、 C_6-C_{14} -アリール、 C_7-C_{15} -アリールアルキル、及びヘテロシクリルからなる群から選択され、あるいは $N(R^4)_2$ が全体としてN-含有ヘテロ環であるか、あるいは $N^+(R^5)_2An^-$ 及び $N^+(R^5)_3An^-$ が全体として対イオン(カウンターイオン)をもつカチオン性N-含有ヘテロ環であるか又はそれを含み、

40

Mは、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム；カルシウム、亜鉛、又は鉄(II)の1/2の価数分；又は、アルミニウム(III)の1/3の価数分であるか、あるいはアンモニウムイオン又は一級、二級、三級、もしくは四級有機アンモニウムイオンであり、

An^- は、p価のアニオンの1/p価分である。

【 0 0 7 0 】

式 (I) 及び (III) の化合物における別の態様では、

mは2であり、

R^2 は、 C_6-C_{14} -アリール、好ましくは、メシチル又は2,6-ジメトキシフェニル、より好ましくはメシチルである。

【 0 0 7 1 】

50

式(Ⅰ)の化合物の一つの態様では、 M^2 は水素又はナトリウムである。

【0072】

上記方法は、典型的には、希釈していない(neat)又は溶媒中に溶解もしくは懸濁させた式(Ⅳa)～(Ⅳf)の化合物を、式(Ⅲ)の希釈していない化合物又はその溶液もしくは懸濁液及び、 M^2 が水素である場合にはさらに塩基、に添加することによって実施される。それにより、反応混合物が形成される。

【0073】

それに代えて、上記方法は、希釈していない又は溶媒中に溶解もしくは懸濁させた式(Ⅲ)の化合物と、 M^2 が水素である場合には塩基を、式(Ⅳa)～(Ⅳf)の希釈していない化合物又はそれらの溶液もしくは懸濁液に添加することによって実施される。それにより反応混合物が形成される。

10

【0074】

反応時間は、一般に、5分～24時間、好ましくは30分～12時間の範囲である。

【0075】

好適な溶媒は、反応に用いた式(Ⅲ)と、(Ⅳa)～(Ⅳf)の化合物による新しい共有結合の形成下で反応しないか又は実質的に反応しない溶媒である。

【0076】

そのような溶媒には以下のものが含まれる。

- ・ 芳香族溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、及びキシレン異性体、
- ・ エーテル、例えば、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、及び高級グリコールエーテル類；
- ・ C_1 - C_8 モノ-、ジ-、又はトリアルコール類あるいはエーテルアルコール類、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、グリセロール、グリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、又はトリエチレングリコール、
- ・ アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド、
- ・ スルホン類、例えば、テトラエチレンスルホン、
- ・ エステル類、例えば、酢酸エチル、及び
- ・ 水、

20

または上記溶媒の混合物。

30

【0077】

上記反応が水中で実施できることは全く驚くべきことであり、なぜならこのことは上記方法を環境にやさしく行うことを可能にするからである。

【0078】

溶媒の量は全く重要ではなく、商業的側面によってのみ限定され、なぜなら、化合物が最終的に単離されるべき場合には、溶媒は除去されなければならないからである。一般的には、溶媒の量は、最終生成物がその有機溶媒に完全に溶けるように選択される。

【0079】

反応を容易にするために、混合エネルギー、例えば、標準的な混合攪拌器及び/又はスタティック混合エレメントによる混合エネルギーが、反応混合物に導入される。

40

【0080】

必要ではないけれども、混合は、強力分散装置、例えば、超音波ソノトロード(sonotrode)又は高圧ホモジナイザーによっても補助されうる。

【0081】

上記方法は、バッチ法又は連続法によって行うことができる。

【0082】

上記方法を行うための一般的かつ好ましい反応温度範囲は、 $-30 \sim 120$ 、好ましくは $-10 \sim 80$ 、なおさらに好ましくは $0 \sim 40$ である。

【0083】

望ましい反応温度が、用いた溶媒の1013 hPaにおける沸点より高い場合は、反応が充分

50

な圧力下で行われることは当業者に明らかである。

【0084】

上記方法を実施するための一般的かつ好ましい反応圧力範囲は、50 hPa ~ 10 MPa、好ましくは500 hPa ~ 1 MPa、なおさらに好ましくは800 hPa ~ 1.2 MPaである。最も好ましくは、反応は常圧下で実施される。

【0085】

反応中、式(1)の化合物が形成される。 M^2 が、q価の金属イオンの1/q価分に相当するか又は第四級有機アンモニウムイオンである場合、あるいは式(1)の化合物のヘテロシクリウムカチオン塩が形成される場合でも、これらもまた本発明の範囲内である。この場合には、反応後に酸が添加されて、式(1)の化合物が得られる。好適な酸は、水中で測定して25において7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは2以下のpKaを有するものである。

10

【0086】

好適な酸の例には、ジエチルエーテル中の塩化水素や、硫酸、カルボン酸、例えば、ギ酸及び酢酸が含まれる。

【0087】

M^2 が水素である場合、上記反応は塩基の存在下で行われる。この場合、 M^2 が水素である式(III)の化合物に加えて、 M^2 が水素ではない式(III)のさらなる化合物が用いられ、後者の化合物はその他の塩基を添加する必要なしに塩基として働くことができる。

【0088】

20

塩基の量は重要ではなく、式(III)の化合物に対して0.0001 ~ 100モル当量の範囲、好ましくは0.001 ~ 10モル当量の範囲、より好ましくは0.05 ~ 1モル当量の範囲、なおさらに好ましくは0.05 ~ 0.5モル当量の範囲であってよい。

【0089】

好適な塩基には、アンモニア；一級、二級、又は三級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びDBN；N-ヘテロ芳香族化合物、例えば、非置換又は置換ピリジン類又はコリン類；アルコラート、例えば、リチウム-、ナトリウム-、及びカリウム-メトキシド、-エトキシド、及び-tert-ブトキシド；アミド類、例えば、リチウムジイソプロピルアミド；水酸化物、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム；及び炭酸塩類、例えば、リチウム、ナトリウム、及びカリウムカーボネートが含まれる。水を溶媒として用いる場合には、炭酸塩及び水酸化物が好ましく用いられる。

30

【0090】

一つの態様では、塩基は、反応後に反応混合物から、酸、好ましくは上で定義した酸を添加し、それによって形成された塩を沈殿及びデカンテーション、ろ過、又は遠心分離、好ましくは濾過によって除去することによって除去される。

【0091】

式(III)の化合物に対する式(IVa) ~ (IVe)の化合物のモル比は、整数n、すなわち、式(1)の化合物中に最終的に存在することになるアシルホスフィノ基の数に左右される。一般的には、0.8 ~ 1.2モルの式(III)の化合物を、導入されるアシルホスフィノ基1当たり用い、好ましくは0.9 ~ 1.0モルである。

40

【0092】

本発明の方法によって得られる化合物のほとんどは新規化合物である。したがって、本発明の一つのさらなる側面は、式(1)の新規な化合物に関連するが、

tert-ブチル3-(ビス(2,4,6-ジメトキシベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート、

3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパンニトリル、及び

2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル-ジエチルホスホネートは除かれ、なぜならこれらは国際公開第2006/056541号によって公知だからである。

【0093】

式(1)の化合物について上述した好ましい置換パターンはここでも同様に適用可能である。

50

【0094】

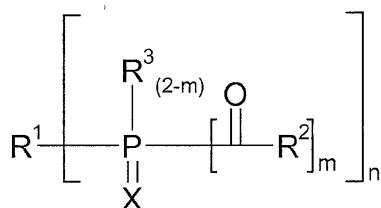
具体例は以下のものである。

3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-ジヒドロフラン-2,5-ジオン、
 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)ピロリジン-2,5-ジオン、3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパンニトリル、3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-ジヒドロフラン-2(3H)-オン、ジ-(2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-スルホン、((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)フェニル-スルホン、ジエチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)ホスホネート、メチル 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート、3-((トリメトキシシリル)プロピル 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート、ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)スクシネート、ビニル 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート、N,N-メチレン-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパンアミド)、2-(2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-ピリジン、(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)-N-シクロヘキシルホルムアミド、N-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-N,N-ジメチルアミン、N-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムトリフラート、3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパン酸 2-(2-エトキシエトキシ)エチルエステル、ビス-(3-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシカルボニル]-プロピル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィン、トリメチロールプロパン トリス-[3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート)、トリメチロールプロパン モノアクリレート ビス-[3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート)、トリメチロールプロパン ビスアクリレート モノ-[3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート)、ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)フマレート、ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)マレエート、及び3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノイル-オキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド。

【0095】

式(1)の化合物は、下記式(V)の化合物のための前駆体物質として特に有用である。

【化15】



(V)

【0096】

式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 、及び m は、同じ好ましい範囲を含めて、上で式(1)について記載したものと同一意味を有し、

X は、酸素又は硫黄、好ましくは酸素である。

【0097】

式(V)の化合物のほとんどは新規でもある。したがって、本発明の一つのさらなる側面は、式(V)の上記の新規な化合物に関連し、但し以下の化合物：

tert-ブチル 3-((ビス(2,4,6-ジメトキシベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート、
 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパンニトリル、及び
 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ジエチルホスホネート
 は除かれ、なぜならそれらは国際公開第2006/056541号により公知だからである。

【 0 0 9 8 】

式(Ⅰ)の化合物について上で開示した好ましい置換パターンはここでも同様に適用可能である。

【 0 0 9 9 】

具体例は、

3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)-ジヒドロフラン-2,5-ジオン、
 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)コハク酸、
 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)ピロリジン-2,5-ジオン、
 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパンニトリル、
 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)-ジヒドロフラン-2(3H)-オン、
 ジ-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-スルホン、
 ((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-フェニル-スルホン、
 ジエチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチルホスホネート、
 メチル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート、
 3-(トリメトキシシリル)プロピル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート、
 ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)スクシネート、
 ビニル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート、
 N,N-メチレン-ビス-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパンアミド、
 2-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ピリジン、
 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)-N-(1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イル)プロパンアミド、
 (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)-N-シクロヘキシルホルムアミド、
 メチル 3-(フェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート、
 2-(2-(フェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ピリジン、
 ジ-(2-(フェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-スルホン、
 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパン酸 2-(2-エトキシエトキシ)エチルエステル、
 ビス-(3-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシカルボニル]-プロピル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド、
 トリメチロールプロパン トリス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート]、
 トリメチロールプロパン モノアクリレート ビス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート]、
 トリメチロールプロパン ビスアクリレート モノ-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート]、
 ジメチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)フマレート、
 ジメチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)マレート、及び
 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノイル-オキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、
 である。

【 0 1 0 0 】

式(V)の化合物は、当業者に周知の方法で、かつ例えば国際公開第2006/056541号に開示されているようにして、式(Ⅰ)の化合物と、Xが酸素である式(V)の化合物を得るためには酸化剤と、又はXが硫黄である式(V)の化合物を得るためには硫化剤との反応によって得ることができる。

【 0 1 0 1 】

好適な酸化剤は、過酸化水素(これは水溶液、例えば、30質量%の水溶液として好まし

10

20

30

40

50

く用いられる)、有機過酸化物、例えばtert-ブチルヒドロパーオキシド;酸素、例えば、空気の形態の酸素、又は、次亜塩素酸ナトリウムである。

【0102】

好適な硫化剤は、元素状硫黄又は有機ポリスルフィドである。

【0103】

一つの態様では、酸化又は硫化は、式(Ⅰ)の化合物の調製のための方法と同じ溶媒中で、すなわちワンポット反応として行われる。

【0104】

本発明による方法の主な利点は、この方法が、公知の経路では容易に入手できない、ほどほどに広範な官能基をもつ式(Ⅰ)及び(Ⅴ)の化合物の効率的かつ高収率の合成を可能にすることである。

【0105】

式(Ⅴ)の化合物は、光開始剤として特に有用である。したがって、本発明の一つのさらなる側面は、光開始重合法、特に、式(Ⅴ)の化合物を用いる重合性モノマーの重合のための方法に関する。

【0106】

そのような方法は、ポリマーナノ粒子、コーティング材、接着剤、インク、及び塗料原料の調製のために特に有用である。したがって、本発明はさらに、そのような方法によって得られるポリマーナノ粒子、コーティング材、接着剤、インク、及び塗料原料に関する。

【0107】

本発明を実施例によってさらに説明するがそれによって限定されることはない。

【実施例】

【0108】

Ⅰ. 前駆体物質の調製

1) ナトリウムビス(メシトイル)ホスファイドの調製

テフロン(登録商標)のスクリュウ栓を備えた100 mLの壁の厚いシュレンクフラスコ中に、ナトリウム(1.73 g, 0.075 mmol, 3当量)及び赤リン(0.78 g, 0.025 mmol, 1当量)を不活性条件下で一緒に入れた。ガラス被覆した磁気攪拌子を入れ、-78 にドライアイス/アセトンで冷却することによって、そのフラスコ中に20 mLのアンモニアを液化させた。次に、ジメトキシエタン(dme)(20 mL)を添加し、フラスコを閉じ、室温まで温めた。90分後、室温で攪拌して、青から暗黄色への色の変化がみられ、さらに30分後、色は濃い黄色になった。反応容器中の圧力は7~8バール(700~800 kPa)だった。反応混合物を-40 に冷やした。シュレンクフラスコ(これはそのとき1バール(100 kPa)の圧力だった)を開け、tert-ブタノール(3.71 g, 0.05 mol, 2当量)を添加した。反応混合物を2時間かけて室温まで温めた。最後に、溶媒を減圧下で室温において完全に除去した。残ったオイルをdme(40 mL)に溶かした。メシトイルクロライド(9.15 g, 0.05 mmol, 2当量)を滴下により添加した。

【0109】

i) 無水条件下での生成物の単離: 反応混合物を1時間、室温にて攪拌し、塩化ナトリウムの沈殿を濾過によって除去し、溶媒を減圧下で蒸発させた。純粋な微結晶生成物は、そのナトリウムビス(メシトイル)ホスファイドをdme中に溶かし、n-ヘキサンで沈殿させることによって得られる(収量: 5.89 g, 67.7%)。

【0110】

ii) 脱気した水による後処理: 反応混合物を100 mLの脱気した蒸留水と混ぜた。塩化ナトリウムが完全に溶けるまでその溶液を攪拌した後、反応混合物を50 mLのトルエンで3回抽出した。減圧下でトルエンを除去した後、純粋な生成物が残る。それは少量の水を含みうるが、水は、トルエンを用いた共沸蒸留によって完全に除去しうる。生成物をトルエンに溶かし、溶媒をその後再び減圧下で除去する。この手順を2又は3回繰り返さなければならない。収量は手順i)に対するものと同じである。

m.p.: 208 (分解)。

^{31}P NMR (101.25 MHz): δ 84.1 ppm (br.)。

【0111】

2) ビス(メシトイル)ホスファン(HP(COMes)₂)の調製

このホスファンは、エーテル中の等モル量の塩酸(2 M)を、例1にしたがって得られた化合物に添加し、生じた塩化ナトリウムを濾別し、減圧下で溶媒を蒸発させることによって得た。

【0112】

3) ナトリウム-メシトイルフェニルホスファイドの調製

ホスファンPhPH₂は、グリュッツマッシャー(Gruetzmacher)ら、CHIMIA 2008, 62, No. 1/2に記載された手順にしたがって調製した。トルエン(10 mL)中のPhPH₂(0.38 mL, 3.46 mmol)及びNaO^tBu(0.67 g, 6.92 mmol, 2当量)の溶液を、50 mLのシュレンクフラスコ中、アルゴン雰囲気下で調製した。次に、メシトイルクロライド(0.58 mL, 3.46 mmol, 1当量)をその溶液に0 で滴下により添加した。反応混合物を室温まで温まるようにしておき、2時間攪拌し、塩化ナトリウムの沈殿を濾過によって除去し、溶媒を減圧下で除去して淡黄色固体を得た(0.79 g, 2.84 mmol, 82%)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 298K): δ 49.8 ((E)-異性体)、83.1 ((Z)-異性体) ppm

【0113】

II アシルホスファン類及びそれらの酸化物(オキシド)の調製

ホスフィン及びホスファイドから出発するアシルホスファンの調製のための一般的な方法

ジメトキシエタン(dme)又はテトラヒドロフラン(thf)のいずれか中のホスファン又はホスファイド及び場合によってはトリエチルアミンの溶液を、50 mLのシュレンクフラスコ中、アルゴンの不活性雰囲気下で調製した(第一の溶液)。次に、式(IVa)~(IVe)の化合物から選択される化合物のdme又はthf中の溶液、あるいはその希釈していない化合物(以下、まとめて第二の溶液という)をゆっくり添加した。室温で12時間攪拌した後、ジエチルエーテル中の塩酸の2M溶液を、等モル量で添加して、トリエチルアミンを中和した。反応混合物をさらに1時間室温で攪拌し、その後、溶媒を減圧下で除去した。固体残留物をトルエンに溶かし、トリエチルアミン塩酸塩の不溶性沈殿物を濾過によって分離した。その溶液の体積を減圧下でその体積の半分まで減らし、残った体積の半分のヘキサンを重ねて層状にした。得られた結晶性固体を集め、高真空下で12時間乾燥させた。

【0114】

アシルホスファンオキシドを調製するための一般的な方法

トルエン中のアシルホスファンの溶液に酸化剤を添加し、反応混合物を室温にて12時間、不活性雰囲気(アルゴン)下で、光を遮りながら、50 mLのシュレンクフラスコ中で激しく攪拌した。その後、溶媒を減圧下で除去した。得られた生成物を、非極性溶媒と層状に重ねた極性溶媒から、光を遮った下で-15 に貯蔵して再結晶した。沈殿物を濾過によって集め、真空下で12時間乾燥させた。

【0115】

4a) 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-ジヒドロフラン-2,5-ジオン

第一の溶液: dme(20 mL)中のHP(COMes)₂(3 g, 9.19 mmol)及びトリエチルアミン(0.92 mmol)

第二の溶液: dme(10 mL)中のイタコン酸無水物(1.03 g, 9.19 mmol)

トルエンの量: 40 mL

収量: 3.87 g, 理論値の96%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 298K): δ 48.7 ppm

【0116】

4b) 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)-ジヒドロフラン-2,5-ジオン

10

20

30

40

50

アシルホスファン：実施例4aにしたがって得られた化合物 1.019 g (2.32 mmol)

トルエンの量：15 mL

酸化剤：tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.465 mL, 1.1当量, 2.56 mmol, デカン中5.5 M)

再結晶：ヘキサン (2 mL) と層状に重ねた7 mLのトルエンから

収量：0.85 g, 理論値の81%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, C_6D_6 , 298K) : = 22.5 ppm

【0117】

4c) 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)コハク酸

アシルホスファン：実施例4aにしたがって得た化合物 1.58 g (3.60 mmol)

10

トルエンの量：20 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.82 mL, 2.2当量, 7.93 mmol, 30%)

再結晶：ヘキサン (2 mL) と層状に重ねた35 mLのジエチルエーテルから

収量：1.53 g, 理論値の90%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 298K) : = 24.0 ppm

【0118】

5a) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)ピロリジン-2,5-ジオン

第一の溶液：dme (3 mL) 中のHP(COMes)₂ (0.5 g, 1.53 mmol) 及びトリエチルアミン (0.15 mmol)

第二の溶液：dme (2 mL) 中のマレイミド (149 mg, 1.53 mmol)

20

トルエンの量：20 mL

収量：0.63 g, 理論値の97%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 71.7 ppm

【0119】

5b) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)ピロリジン-2,5-ジオン

アシルホスファン：実施例5aにしたがって得た化合物 500 mg (1.18 mmol)

トルエンの量：10 mL

酸化剤：tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.24 mL, 1.1当量, 1.30 mmol, デカン中5.5M)

再結晶：なし、しかしヘキサンの洗った (3 X 7 mL)

30

収量：0.475 g, 理論値の92%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 25.2 ppm

【0120】

6a) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパンニトリル

第一の溶液：dme (5 mL) 中のHP(COMes)₂ (0.5 g, 1.53 mmol) 及びトリエチルアミン (0.15 mmol)

第二の溶液：希釈していないアクリロニトリル (0.1 mL, 1.53 mmol)

トルエンの量：7 mL

収量：0.57 g, 理論値の99%

^{31}P NMR (162 MHz, d8-thf, 298K) : = 49.9 ppm (t, $^2J_{\text{PH}}$ = 11.91 Hz)

40

【0121】

6b) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパンニトリル

アシルホスファン：実施例6aにしたがって得られた化合物 418 mg (1.10 mmol)

トルエンの量：5 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.13 mL, 1.1当量, 1.21 mmol, 30%)

再結晶：ヘキサン (5 mL) と層状に重ねた10 mLのトルエンから

収量：0.37 g, 理論値の85%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 298K) : = 23.3 ppm

【0122】

7a) 3-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-ジヒドロフラン-2(3H)

50

- オン

第一の溶液：dme (30 mL) 中のHP(COMes)₂ (3 g, 9.19 mmol) 及びトリエチルアミン (0.92 mmol)

第二の溶液：希釈していない -メチレン- -ブチロラクトン (0.805 mL, 9.19 mmol)
トルエンの量：40 mL

収量：3.71 g, 理論値の95%

³¹P{¹H}NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 49.1 ppm

【 0 1 2 3 】

7b) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)-ジヒドロフラン-2(3H)-オン

10

アシルホスファン：実施例7aにしたがって得られた化合物 1.118 g (2.63 mmol)

トルエンの量：10 mL

酸化剤：tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.53 mL, 1.1当量, 2.90 mmol, デカン中5.5 M)

再結晶：ヘキサン (3 mL) と層状に重ねた4 mLのトルエンから

収量：0.95 g, 理論値の82%

³¹P{¹H}NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 298K) : = 25.6 ppm

【 0 1 2 4 】

8a) ジ-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-スルホン

第一の溶液：dme (15 mL) 中のHP(COMes)₂ (1.455 g, 4.46 mmol) 及びトリエチルアミン (0.45 mmol)

20

第二の溶液：希釈していないジビニルスルホン (0.223 mL, 2.23 mmol)

トルエンの量：40 mL

収量：3.4 g, 理論値の99%

³¹P{¹H}NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 53.3 ppm

【 0 1 2 5 】

8b) ジ-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-スルホン

アシルホスファン：実施例8aにしたがって得られた化合物 1.257 g (1.63 mmol)

トルエンの量：15 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.37 mL, 2.2当量, 3.59 mmol, 30%)

30

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 7 mL) で洗浄

収量：1.25 g, 理論値の96%

³¹P{¹H}NMR (162 MHz, C₆D₆, 298K) : = 23.0 ppm

【 0 1 2 6 】

9a) ((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-フェニルスルホン

第一の溶液：dme (3 mL) 中のHP(COMes)₂ (0.5 g, 1.53 mmol) 及びトリエチルアミン (0.15 mmol)

第二の溶液：dme (2 mL) 中のフェニルビニルスルホン (258 mg, 1.53 mmol)

トルエンの量：20 mL

収量：0.71 g, 理論値の94%

40

³¹P{¹H}NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 50.0 ppm

【 0 1 2 7 】

9b) ((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-フェニルスルホン

アシルホスファン：実施例9aにしたがって得られた化合物 0.31 g (0.63 mmol)

トルエンの量：5 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.071 mL, 2.2当量, 0.69 mmol, 30%)

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 5 mL) で洗浄

収量：0.29 g, 理論値の90%

³¹P{¹H}NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 298K) : = 22.9 ppm

【 0 1 2 8 】

50

10a) ジエチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチルホスホネート

第一の溶液: dme (10 mL) 中のHP(COMes)₂ (1.03 g, 3.16 mmol) 及びトリエチルアミン (0.32 mmol)

第二の溶液: 希釈していないジエチルピニルホスホネート (0.485 mL, 3.16 mmol)

トルエンの量: 40 mL

収量: 1.38 g, 理論値の89%, 黄色オイル

³¹P{¹H}NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K): = 30.6 ppm (d, J_{PP}=55.35 Hz), 57.05 ppm (d, J_{PP}=55.35 Hz)

【0 1 2 9】

10

10b) ジエチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチルホスホネート

アシルホスファン: 実施例10aにしたがって得られた化合物 0.89 g (1.81 mmol)

トルエンの量: 10 mL

酸化剤: 過酸化水素水 (0.21 mL, 2.2当量, 2.00 mmol, 30%)

再結晶: なし。しかし、ヘキサン (3 x 7 mL) で洗浄

収量: 理論値の90%

³¹P{¹H}NMR (80 MHz, トルエン, 298K): = 24.44 ppm (d, J_{PP}=57.6 Hz)、29.18 ppm (d, J_{PP}=57.6 Hz)

【0 1 3 0】

11a) メチル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート

20

第一の溶液: dme (5 mL) 中のHP(COMes)₂ (514 mg, 1.57 mmol) 及びトリエチルアミン (0.16 mmol)

第二の溶液: 希釈していないメチルアクリレート (0.142 mL, 1.57 mmol)

注記: 反応は40 において12時間行った

トルエンの量: 6 mL

収量: 0.63 g, 理論値の98%

³¹P{¹H}NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K): = 50.5 ppm

【0 1 3 1】

11b) メチル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート

30

アシルホスファン: 実施例11aにしたがって得られた化合物 0.33 g (0.79 mmol)

トルエンの量: 5 mL

酸化剤: tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.16 mL, 1.1当量, 0.87 mmol, デカン中5.5M)

再結晶: ヘキサン (2 mL) と層状に重ねた7 mLのトルエンから

収量: 0.32 g, 理論値の95%, 3 x 5 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄及び乾燥後の黄色オイル

³¹P{¹H}NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 298K): = 26.5 ppm

【0 1 3 2】

12a) 3-(トリメトキシシリル)プロピル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート

40

第一の溶液: dme (30 mL) 中のHP(COMes)₂ (3 g, 9.19 mmol) 及びトリエチルアミン (0.92 mmol)

第二の溶液: 希釈していない3-(アクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン (2.032 mL, 9.19 mmol)

注記: 反応は60 において12時間行った

トルエンの量: 6 mL

収量: 4.79 g, 理論値の93%, 3 x 7 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄及び乾燥後の黄色オイル

³¹P NMR (121.5 MHz, d8-thf, 298K): = 52.1 ppm (t, ²J_{PH} = 11.48 Hz)

【0 1 3 3】

50

12b) 3-(トリメトキシシリル)プロピル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート

アシルホスファン：実施例12aにしたがって得られた化合物 2.67 g (4.76 mmol)

トルエンの量：20 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.54 mL, 2.2当量, 5.24 mmol, 30%)

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 8 mL) で洗った

収量：理論値の87%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 25.8 ppm

【0134】

13a) ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)スクシネート 10

第一の溶液：dme (20 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3 g, 9.19 mmol) 及びトリエチルアミン (0.92 mmol)

第二の溶液：dme (10 mL) 中のジメチルイタコネート (1.454 g, 9.19 mmol)

注記：反応は60 において12時間行った

トルエンの量：40 mL

収量：4.19 g, 理論値の94%, 3 x 7 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄及び乾燥後の黄色オイル

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (162 MHz, d8-thf , 298K) : = 49.4 ppm

【0135】

13b) ジメチル 2-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)メチル)スクシネート 20

アシルホスファン：実施例13aにしたがって得られた化合物 3.72 g (0.77 mmol)

トルエンの量：25 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.87 mL, 2.2当量, 0.85 mmol, 30%)

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 7 mL) で洗った

収量：理論値の97%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 25.5 ppm

【0136】

14a) ビニル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパノエート

第一の溶液：dme (20 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2 g, 6.13 mmol) 及びトリエチルアミン (0.61 mmol) 30

第二の溶液：希釈していない酢酸ビニル (0.64 g, 6.13 mmol)

トルエンの量：30 mL

収量：2.55 g, 理論値の98%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298K) : = 51.9 ppm

【0137】

14b) ビニル 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート

アシルホスファン：実施例14aにしたがって得られた化合物 3.72 g (0.77 mmol)

トルエンの量：25 mL

酸化剤：五酸化リン上で乾燥させた酸素を、攪拌した溶液にゆっくり通した

再結晶：ヘキサン (1 mL) と層状に重ねたトルエン (3 mL) から 40

収量：理論値の88%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 24.8 ppm

【0138】

15a) N,N-メチレン-(ビス-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)プロパンアミド)

第一の溶液：dme (30 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2.87 g, 8.78 mmol) 及びトリエチルアミン (0.88 mmol)

第二の溶液：希釈していないN,N-メチレン-ビス-アクリルアミド (0.690 g, 0.5当量, 4.39 mmol)

注記：反応は50 で12時間行った 50

トルエンの量：60 mL

収量：3.484 g, 理論値の99%, 3 x 8 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄後の黄色固体

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 50.5 ppm, 50.7 ppm

【0 1 3 9】

15b) N,N-メチレン-(ビス-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパンアミド)

アシルホスファン：実施例15aにしたがって得られた化合物 2.98 g (3.70 mmol)

トルエンの量：15 mL

酸化剤：過酸化水素水 (0.84 mL, 2.2当量, 8.14 mmol, 30%)

10

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 10 mL) で洗浄した

収量：2.55 g, 理論値の82%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (202.5 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 26.8 ppm

【0 1 4 0】

16a) 2-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-ピリジン

第一の溶液：dme (30 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3.15 g, 9.64 mmol)

注記：ビニルピリジン自体が塩基として働くのでトリエチルアミンは添加しなかった

第二の溶液：希釈していない2-ビニルピリジン (1.04 mL, 9.64 mmol)

注記：反応は50 で12時間行った

トルエンの量：60 mL

20

収量：3.83 g, 理論値の92%, 3 x 5 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄及び乾燥後の黄色固体

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (202.5 MHz, dme, 298K) : = 52.44 ppm

【0 1 4 1】

16b) 2-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ピリジン

50 mLのシュレンクフラスコに $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (0.76 g, 2.33 mmol) を仕込み、これをアルゴン雰囲気下で H_2O (10 mL) 中に懸濁させた。次に、希釈していない2-ビニルピリジン (0.25 mL, 1当量, 2.33 mmol) をその溶液に添加した。反応混合物を室温で12時間攪拌しておいた。付加生成物である2-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)エチル)-ピリジンの形成は、 ^{31}P -NMRスペクトル (= 50.1 ppm) によって確認した。 NH_4Cl (76 mg, 0.61当量, 1.42 mmol) を添加することによって、その溶液を7のpH値に調節した。さらに、 H_2O_2 水をその溶液に添加した。室温で12時間の反応時間の後、反応混合物をジクロロメタン (2 x 5 mL) で抽出処理した。有機層をまとめ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去して、黄色固体を得た (0.87 g, 1.98 mmol, 85%)。

30

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101.3 MHz, D_2O , 298K) : = 24.4 ppm

【0 1 4 2】

16c) 2-(2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ピリジン

アシルホスファン：実施例16aにしたがって得られた化合物 339 mg (0.79 mmol)

トルエンの量：なし。代わりに用いた溶媒：dme (5 mL)

酸化剤：tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.16 mL, 1.1当量, 0.86 mmol, デカン中5.5 M)

40

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 5 mL) で洗浄した

収量：0.34 g, 理論値の97%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 298K) : = 27.1 ppm

【0 1 4 3】

17) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)-N-(1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イル)プロパンアミド

第一の溶液：dme (5 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (500 mg, 1.53 mmol) 及びトリエチルアミン (0.15 mmol)

第二の溶液：希釈していない2-アクリルアミド-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオ

50

ール (268 mg, 1.53 mmol)

注記：反応は50 で12時間行った

トルエンの量：15 mL

収量：測定せずに、トルエン溶液を酸化に直接用いた

酸化剤：過酸化水素水 (0.17 mL, 1.1当量, 1.86 mmol, 30%)

再結晶：なし。しかし、ヘキサン (3 x 3 mL) で洗浄した

収量：0.68 g, 理論値の86%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 26.1及び25.9 ppm

【0144】

18) (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)-N-シクロヘキシルホルムアミド

10

第一の溶液：dme (8 mL) 中の $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1.098 mg, 3.36 mmol) 及びトリエチルアミン (0.17 mmol)

第二の溶液：希釈していない脱気したシクロヘキシルイソシアネート (0.43 mL, 3.36 mmol)

注記：反応は室温で2時間行った

トルエンの量：10 mL

収量：測定せずに、トルエン溶液を酸化に直接用いた

酸化剤：tert-ブチルヒドロパーオキシド (0.35 mL, 1.1当量, 3.6 mmol, デカン中5.5 M)

再結晶：なし

20

収量：1.43 g, 理論値の91%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (202.5 MHz, d8-thf, 298K) : = 0.1 ppm

【0145】

19) N-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-N,N-ジメチルアミン

第一の溶液：thf (5 mL) 中の $\text{NaP}(\text{COMes})_2$ (434 mg, 1.12 mmol)

第二の溶液：thf (1 mL、懸濁液) 中のN,N-ジメチルメチレンイミニウムクロライド (105 mg, 1.12 mmol)

トルエンの量：20 mL、塩化ナトリウムは濾過によって分離した

収量：372 mg, 理論値の87%, 3 x 1 mLのヘキサンを用いた追加の最後の洗浄と乾燥後の黄色固体

30

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (162 MHz, thf, 298K) : = 39.6 ppm

【0146】

19b) N-((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)メチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムトリフラート

20 mLのシュレンクフラスコに、実施例19aにしたがって得たホスフィン (151 mg, 0.39 mmol) をthf (4 mL) に溶かしたものを仕込んだ。次に、thf (5 mL) 中のメチルトリフラート (45.3 μL , 0.39 mmol) を、攪拌した溶液に、滴下により添加した。室温で2時間の反応時間の後、溶媒を減圧下で除去した。固体残留物をエタノール (5 mL) 及びアセトニトリル (2 mL) の混合物に溶かした。次に、室温で1時間、酸素をその攪拌した溶液にゆっくり通した。溶媒を減圧下で除去し、得られた淡黄色固体をジクロロメタンから再結晶した。生成物を高真空下で12時間乾燥させて、196 mg (0.35 mmol, 理論値の89%) を得た。

40

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101.3 MHz, CDCl_3 , 298K) : = 10.3 ppm

【0147】

20) メチル 3-(フェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート

実施例3にしたがって調製した $\text{NaPPh}(\text{COMes})$ (30 mg, 0.11 mmol) のdme (0.5 mL) 中の溶液をNMRチューブ中で調製した。次に、塩酸のジエチルエーテル溶液 (65 μL , 0.13 mmol, 1.2当量, 2 M) を添加した。混合後、溶液を減圧下で濃縮した。 $\text{HPPH}(\text{COMes})$ の白色固体残留物をdme (0.5 mL) に溶かした。 ^{31}P -NMRスペクトルを記録して、 $\text{HPPH}(\text{COMes})$ のエノール及びケト形に対するケミカルシフト = 49.90 ppm (s) 及び = -20.11 ppm (d

50

, $J_{\text{PH}}=235$ Hz) をそれぞれ観測した。

メチルアクリレート (19.5 μL , 0.22 mmol, 2当量) 及びトリエチルアミン (5 μL , 0.04 mmol, 33モル%) を溶液に添加し、これを次に60 に12時間温めた。生成物の形成は、 ^{31}P -NMRスペクトルの $\delta=11.12$ ppm (101.3 MHz, dme, 298K) によって確認した。

最後に、過酸化水素水 (17 μL , 0.16 mmol, 1.5当量, 30%) を溶液に添加し、1時間混合した。所望する生成物を得て、これは ^{31}P -NMRスペクトルによって確認できた。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, dme, 298K) : $\delta=27.9$ ppm

【 0 1 4 8 】

21) 2-(2-(フェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-ピリジン

実施例 3 にしたがって調製したNaPPh(COMes) (30 mg, 0.11 mmol) のdme (0.5 mL) 中の溶液をNMRチューブ中で調製した。次に、塩酸のジエチルエーテル溶液 (65 μL , 0.13 mmol, 1.2当量, 2 M) を添加した。混合後、溶液を減圧下で濃縮した。HPPh(COMes)の白色固体残留物をdme (0.5 mL) に溶かした。 ^{31}P -NMRスペクトルを記録して、HPPh(COMes)のエノール及びケトン形に対するケミカルシフト $\delta=49.90$ ppm (s) 及び $\delta=-20.11$ ppm (d, $J_{\text{PH}}=235$ Hz) をそれぞれ観測した。

2-ピニルピリジン (23 μL , 0.22 mmol, 2当量) をその溶液に添加し、これを次に60 に12時間温めた。生成物の形成は、 ^{31}P -NMRスペクトルの $\delta=14.65$ ppm (202.5 MHz, dme, 298K) によって確認した。

最後に、過酸化水素水 (17 μL , 0.16 mmol, 1.5当量, 30%) を溶液に添加し、1時間混合した。所望する生成物を得て、これは ^{31}P -NMRスペクトルによって確認できた。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, dme, 298K) : $\delta=29.4$ ppm

【 0 1 4 9 】

22) ジ-(2-(フェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)エチル)-スルホン

実施例 3 にしたがって調製したNaPPh(COMes) (30 mg, 0.11 mmol) のdme (0.5 mL) 中の溶液をNMRチューブ中で調製した。次に、塩酸のジエチルエーテル溶液 (65 μL , 0.13 mmol, 1.2当量, 2 M) を添加した。混合後、溶液を減圧下で濃縮した。HPPh(COMes)の白色固体残留物をdme (0.5 mL) に溶かした。 ^{31}P -NMRスペクトルを記録して、HPPh(COMes)のエノール及びケトン形に対するケミカルシフト $\delta=49.90$ ppm (s) 及び $\delta=-20.11$ ppm (d, $J_{\text{PH}}=235$ Hz) をそれぞれ観測した。

ジピニルスルホン (5.4 μL , 0.06 mmol, 0.5当量) をその溶液に添加し、これを次に60 に12時間温めた。生成物の形成は、 ^{31}P -NMRスペクトルの $\delta=11.66$ ppm (202.5 MHz, dme, 298K) によって確認した。

最後に、過酸化水素水 (17 μL , 0.16 mmol, 1.5当量, 30%) を溶液に添加し、1時間混合した。所望する生成物を得て、これは ^{31}P -NMRスペクトルによって確認できた。

^{31}P NMR (202.5 MHz, dme, 298K) : $\delta=26.4$ ppm

【 0 1 5 0 】

23) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパン酸 2-(2-エトキシエトキシ)エチルエステル

ビス(メシトイル)ホスファン (HP(COMes)₂, 3.916 g, 12 mmol) をアルゴン下でdme (40 mL) に溶かし、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート (2.259 g, 12 mmol, 1当量) 及びNEt₃ (0.17 mL, 1.2 mmol, 10%) を添加した。反応混合物を室温で12時間攪拌した後、HCl (ジエチルエーテル中2M, 0.6 mL, 1.2 mmol, 0.1当量) を0 において滴下により添加した。その混合物を30分間攪拌し、次にdmeを減圧下で除去した。残留物をトルエン (20 mL) に溶かし、沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を濾過によって除去した。次に、過酸化水素水 (30%, 0.8 mL, 2.2当量) を、光を遮ったもとで15分にわたり0 で添加した。次に、反応混合物を6時間攪拌した。得られた黄色溶液を濃縮し、20 mLのTHFに溶かし、Na₂SO₄上で乾燥させた。濾過の後、溶媒を減圧下で12時間除去して、5.437 g (10.25 mmol, 85.4%) の黄色オイルを得た。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl₃) : [ppm]= 25.09

【 0 1 5 1 】

24) ビス-(3-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシカルボニル]-プロピル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド

赤リン (P_4 , 0.248 g, 2 mmol) 及びナフタレン (0.104 g, 0.8 mmol, 0.1当量) を10 mLのdme中に懸濁させた。切ってすぐのナトリウム片 (Na, 0.552 g, 24 mmol, 3当量) を次にその懸濁液に添加した。混合物を12時間攪拌し、次に5 mLのdme中の t BuOH (1.61 mL, 16 mmol, 2当量) をその混合物に0 にて滴下により添加した。得られた黒色懸濁液をさらに2時間攪拌した。次に、メシチル(エチルカルボキシレート) (1.78 mL, 8.8 mmol, 1.1当量) を添加し、60 で16時間反応させて、Na[HP-CO(Mes)]を得た。この黄色懸濁液に、HCl (ジエチルエーテル中2 M, 12 mL, 24 mmol, 3当量) を0 で滴下により添加し、反応混合物を30分間攪拌した。次に、溶媒及び全ての揮発成分を減圧下で除去した。残留物を再度dme (10 mL) に溶かし、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート (3.0 mL, 16 mmol, 2当量) 及び1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-ノナ-5-エン (DBN, 0.1 mL, 0.8 mmol, 10%) を0 にて添加した。その混合物を室温まで温め、1時間攪拌した。次に、HCl (ジエチルエーテル中2M, 0.4 mL, 0.8 mmol, 0.1当量) を0 で滴下により添加し、混合物を30分間攪拌した後、dme及び全ての揮発成分を減圧下で除去した。残留物をトルエン (25 mL) に溶かし、沈殿した塩を濾過によって除去した。次に、過酸化水素水 (30%, 1.9 mL, 2.3当量) を、光を遮ったもとの15分間にわたり0 で添加し、その混合物を1時間攪拌した。得られた黄色溶液を濃縮し、50 mLのジクロロメタン中に溶かし、 Mg_2SO_4 上で乾燥させた。濾過後、溶媒を除去し、残留物を真空下で12時間乾燥させて、3.679 g (6.43 mmol, 80.3%) のわずかに黄色のオイルを得た。

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$) : [ppm]= 38.5

【0 1 5 2】

25a) トリメチロールプロパン トリス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノエート]

dme (30 mL) 中のHP(COMes) $_2$ (3.031 g, 9.29 mmol, 3当量) 及びNEt $_3$ (94 μ L, 0.93 mmol, 0.3当量) の溶液を、100 mLのシュレンクフラスコ中で調製した。トリメチロールプロパントリアクリレート (0.834 mL, 3.10 mmol, 1当量) を添加した後、その溶液を室温で12時間攪拌した。ジエチルエーテル中のHClの溶液 (0.5 mL, 0.93 mmol, 0.3当量) を添加し、反応混合物を1時間室温で攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、トルエン (15 mL) を添加し、トリエチルアンモニウムクロライドの沈殿物を濾過によって分離した。過酸化水素水 (3.2 mL, 30.66 mmol, 3.3当量, 30wt%) を0 で添加した後、反応混合物を室温で12時間攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、残留固体をジエチルエーテル (50 mL) に溶かし、 Na_2SO_4 上で乾燥させた。濾過後、溶媒を減圧下で除去して、黄色固体 (3.531 g, 2.70 mmol, 87%, $M=1309.39$ g/mol) を得た。

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): = 26.62 ppm; UV/VIS [nm] = 240 (sh.), 291, 362, 394; IR [cm^{-1}] =; ESI MS [$M + NH_4$] $^+$ m/z = 1340.5753, 測定値1340.5735; m.p. 79

【0 1 5 3】

25b) トリメチロールプロパン トリス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスホリル)-プロパノエート]、トリメチロールプロパン モノアクリレート-ビス-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスホリル)-プロパノエート]、及びトリメチロールプロパン ビスアクリレート-モノ-[3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスホリル)-プロパノエート]の混合物

1,2-ジメトキシエタン (dme, 1.5 mL) 中のHP(COMes) $_2$ (150 mg, 0.460 mmol, 1.5当量) 及びNEt $_3$ (7 μ L, 0.05 mmol, 0.15当量) の溶液を100 mLのシュレンクフラスコ中で調製した。トリメチロールプロパントリアクリレート (82 μ L, 0.306 mmol, 1当量) を添加した後、その溶液を室温で12時間攪拌した。ジエチルエーテル中のHClの溶液 (25 μ L, 0.05 mmol, 0.15当量) を添加し、反応混合物を1時間室温で攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、トルエン (1.5 mL) を添加し、トリエチルアンモニウムクロライドの沈殿物を濾過によって分離した。溶媒を減圧下で除去し、残留固体をdme (3 mL) に溶かし、乾燥空

気その溶液に20分間通した後、その溶液を3時間室温にて攪拌した。減圧下で溶媒を除去した後、黄色固体残留物を高真空下で2時間乾燥して、所望する生成物の混合物 (243 mg, 93%) を得た。

^{31}P NMR (101.3 MHz, thf, 298 K): = 25.22, 25.26, 25.38 ppm

【0154】

26) ジメチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)フマレート及びジメチル 2-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィノ)マレート

NMRチューブ中で、HP(COMes)₂ (21 mg, 0.063 mmol, 1当量) をdme (0.5 mL) に溶かした。トリエチルアミン (1 μL , 11モル%) 及びジメチルアセチレンジカルボキシレート (7.9 μL , 0.064 mmol, 1当量) をその溶液に添加した。30分間攪拌後、 ^{31}P NMRスペクトルを記録した。

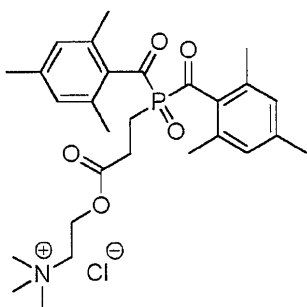
10

^{31}P NMR (121.49 MHz, dme, 298 K) [ppm] = 56.93 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}(\text{cis})}$ = 21.87 Hz) 及び 59.72 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}(\text{trans})}$ = 14.58 Hz)

【0155】

27) 3-(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスホリル)プロパノイル-オキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

【化16】



20

【0156】

100 mLのシュレンクフラスコ中で、HP(COMes)₂ (1.19 g, 3.65 mmol, 1当量) を、脱気した蒸留水 (10 mL) に懸濁させた。NEt₃ (50 μL , 0.365 mmol, 0.1当量)、次に2-アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (1 mL, 3.65 mmol, 1当量, 水中80 wt%) をその懸濁液に添加した。フラスコを初めに40 で2時間、超音波浴中に保った。次に、反応混合物を室温で12時間攪拌しておいた。濃塩酸水溶液 (33 μL , 0.1当量, 37wt%) を添加して、pHを5~6くらいに調節した。過酸化水素水 (0.38 mL, 3.65 mmol, 1当量, 30wt%) を0 で添加した後、反応混合物を室温で12時間攪拌した。得られた黄色沈殿物を濾過によって集め、高真空下で4時間乾燥させた (第一フラクション, 0.359g, 18%)。残りの溶液を減圧下で濃縮し、残留固体をエタノールから再結晶した。黄色固体が得られた (第二フラクション, 1.17 g, 60%, M = 536.04 g/モル)。合計収率: 78%。

30

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (101.3 MHz, H₂O, 298K): 25.33 ppm

【0157】

実施例28~31: 乳化重合及びバルク重合

40

【0158】

バルク重合 (B P)

モノマー (スチレン(S)、酢酸ビニル(VA)) 中の光開始剤 (PI) (0.1モル%) の溶液を、セプタムで封じた脱気した石英チューブ中で調製した。このサンプルに、室温において1.5時間、激しい攪拌下でUV光を照射した。得られたポリマーをメタノールで洗い、高真空下で1時間乾燥させた。

【0159】

乳化重合 (E P)

セプタムで封じた石英チューブ中で、12 mLの脱気したSDS溶液 (1.7質量%) 及び上記PI (0.14モル%) を混合した。次に、モノマーを添加し、その懸濁液を激しく15分間攪拌し

50

た。そのサンプルに1.5時間UV光を照射した後、メタノールを用いてポリマーを沈殿させた。

【0160】

UV照射は、全ての例28～31について、温度調節した溶媒浴中に浸漬した石英の浸漬管の内側で、水銀蒸気圧ランプ（Heraeus TQ 150, 150W）を使用して行った。

【0161】

結果：

【表1】

実施例	PI (上記例)	M (PI) [mg]	モノマー	V (モノマー) [mL]	収率 [%]
28 (EP)	7a	10.8	S	2	74.7
29 (EP)	4c	11.4	S	2	84.7
30 (BP)	5b	14.5	VA	3	63.6
31 (BP)	8b	26.9	VA	3	77.6

10

20

【0162】

実施例29のポリマーはクロロホルム又はDMFに溶けず、したがって、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）による特性解析ができなかった。

【0163】

実施例32～34：乳化重合

所定量の光開始剤を、15 mLのガラスバイアル中で、脱気した蒸留水（界面活性剤なしでの乳化重合（SFEP）に対して10 mL）又はSDS溶液（2 mL, 10質量%）、及びスチレン（1 mL）と混ぜた。得られた懸濁液を光照射前に15分間激しく攪拌した。その混合物に、次に攪拌しながら、1.5時間、青色LED光を照射して、水中のポリスチレン分散物を得た。青色LED光での照射試験は、電力供給ユニットに接続された5メートルの自己接着性のLEDストリップ（ $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$, 1メートル当たり60個のLED）を取り付けたアルミニウムシリンドー（ $d = 12 \text{ cm}$, $h = 25 \text{ cm}$ ）の空洞内で行った。

30

【0164】

結果：

【表 2】

実施例	PI (上記例)	M (PI)	結果
		[mg]	
32 (SDS)	18	11.2 (1.23 wt.-%)	白色のポリスチレンラテックス
33 (SDS)	19b	11.5 (1.49 wt.-%)	白色のポリスチレンラテックス
34 (SFEP)	23	149 (16.4 wt.-%)	白色のポリスチレンラテックス, DLS: Z_{av} = 127 nm, PDI = 0.19

DLS = 動的光散乱, PDI = 多分散指数

【0165】

実施例35～39：バルク重合

光開始剤 (PI) をモノマー (n-ブチルアクリレート, BA、又は1,6-ヘキサンジオールジ
アクリレート, HDDA) 中に溶かし、その溶液を、液体によって皿の底が隠れるように丸い
ガラス皿に移した。その混合物に、次に、温度調節された溶媒浴中に浸漬された石英の浸
漬チューブの内側で水銀蒸気圧ランプ (Heraeus TQ 150, 150 W) を用いて、1.5時間 (実
施例39：2時間)、室温において上から照射した。

【0166】

結果：

【表 3】

例	PI (上記例)	M (PI) [mg]	モノマー M	V (M) [mL]	ポリマーの特性
35	25a	42 (2.5 wt.-%)	BA	1.5	ゲルのような無色ポリマー, thflに膨潤性
36	14b	19.7 (1.76 wt.-%)	BA	1.5	ゲルのような無色ポリマー, thflに不溶性
37	15b	42 (2.5 wt.-%)	BA	1.5	ゲルのような無色ポリマー, thflに膨潤性

【表 4】

38	25b	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	ゴムのような無色ポリマー, thfに不溶性
39	25a	30 (0.59 wt-%)	HDDA	5	固体で脆い無色ポリマー, thfに不溶性

【0167】

10

実施例40及び41：溶液重合

溶媒中のモノマー（1.5 mL）及び光開始剤（PI）の溶液を、セプタムで封じた15 mLのガラスバイアル中で、アルゴン雰囲気下で調製した。この溶液に、攪拌しながら、実施例32～34について記載したようにして2時間（例40）又は1.5時間（例41）、青色LED光を照射した。

【0168】

結果：

【表 5】

例	PI (上記例)	M (PI) [mg]	モノマー M	V (M) [mL]	溶媒	ポリマーの特性
40	23	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	dme (2ml)	ゲルのような無色 ポリマー
41	27	42 (2.5 wt-%)	AETMACL	2.3	水 (5ml)	水溶性ポリマー

20

AETMACL: 2-アクリロキシ-エチルトリメチルアンモニウムクロライド（水中80%）

30

AETMACL: 2-アクリルオキシ-エチルトリメチルアンモニウムクロライド（水中80%）

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 F 9/58 (2006.01) C 0 7 F 9/58 A

(72)発明者 ゲオルギーナ・ミュラー
 スイス・CH-8048・チューリッヒ・バーデナーシュトラッセ・581

審査官 佐溝 茂良

(56)参考文献 特開2001-270894(JP,A)
 特表2008-520623(JP,A)
 国際公開第2011/003772(WO,A1)
 特表2009-541554(JP,A)
 特開平07-278215(JP,A)
 Tsipis, Athanassios C., Exploring the Forces That Control the P-C Bond Length in Phosphamides and Their Complexes: The Key Role of Hyperconjugation, Organometallics, 2006年, 25(11), 2774-2781
 Angharad Baber, R.; Clarke, Matthew L.; Guy Orpen, A.; Ratcliffe, David A., Synthesis and transition metal chemistry of 'phosphomide' ligands: a comparison of the reactivity and electronic properties of diphenyl-P-perfluoro-octanoyl-phosphine, P-acetyl-diphenylphosphine and P-anisoyl-diphenylphosphine. X-ray crystal structure of [RhCp*(Ph2PC(O)CH3)Cl2], Journal of Organometallic Chemistry, 2003年, 667(1-2), 112-119
 Issleib, Kurt; Von Malotki, Peter, Alkali-phosphorus compounds and their reactive behavior. LXXI. Synthesis and reaction behavior of (3-oxoalkyl)-organophosphines, Phosphorus and the Related Group V Elements, 1973年, 3(4), 141-152
 KOSTYANOVSKII R G, GEMINAL SYSTEMS. 以下省略, BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, 米国, DIVISION OF CHEMICAL SCIENCES, 1982年 1月 1日, V31 N7, P1433-1441
 KHAIRULLIN V.K., SYNTHESIS AND PROPERTIES 以下省略, BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, DIVISION OF CHEMICAL SCIENCE, 1972年, V21 N9, P1997-2000

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 9 / 5 0
 C 0 7 F 9 / 5 3
 C 0 7 F 9 / 5 7 2
 C 0 7 F 9 / 5 8
 C 0 7 F 9 / 6 5 5
 C 0 8 F 2 / 5 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)