(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 002 877 T2** 2007.05.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 648 908 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 002 877.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2004/051427**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 741 983.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/014605**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.07.2004**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **17.02.2005**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.04.2006**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C07F 9/50*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
03405551 18.07.2003 EP

(73) Patentinhaber:
Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:
SOMMERLADE, Reinhard H., 79395 Neuenburg am Rhein, DE; BOULMAAZ, Souâd, CH-4127 Birsfelden, CH; WOLF, Jean-Pierre, CH-4464 Maisprach, CH; GEIER, Jens, 88453 Erolzheim, DE; GRÜTZMACHER, Hansjörg, CH-8157 Dielsdorf, CH; SCHERER, Markus, CH-6215 Beromünster, CH; SCHÖNBERG, Hartmut, CH-8802 Kilchberg, CH; STEIN, Daniel, 30926 Seelze, DE; MURER, Peter, CH-4123 Allschwil, CH; BURKHARDT, Stephan, CH-4460 Gelterkinden, CH

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACYLPHOSPHINEN UND DEREN DERIVATE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues, selektives Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphanen, Mono- und Bisacylphosphanoxiden oder Mono- und Bisacylphosphansulfiden.

[0002] Die europäische Patentveröffentlichung EP1 135 399 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphanen, von Mono- und Bisacylphosphanoxiden und von Mono- und Bisacylphosphansulfiden, wobei das Verfahren erstes Umsetzen der organischen P-Monohalogenphosphane oder P,P-Dihalogenphosphane oder Gemische davon mit einem Alkalimetall oder Magnesium in Kombination mit Lithium, wo geeignet, in Gegenwart eines Katalysators, und dann das Durchführen der Umsetzung mit Säurehalogeniden, und in dem Fall des Verfahrens für die Herstellung von Oxiden das Durchführen eines Oxidationsschrittes und in dem Fall der Herstellung von Sulfiden das Umsetzen der so erhaltenen Phosphane mit Schwefel umfaßt. Die Reaktion wird nützlicherweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel können insbesondere Ether sein, die bei Normaldruck und Raumtemperatur flüssig sind. Beispiele davon sind Dimethylether, Diethylether, Methylpropylether, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran wird bevorzugt verwendet.

[0003] WO 2004/050668 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel $(R^1P)_n$ durch Umsetzen von R^1PHal_2 mit einem Alkalimetall oder einem Erdalkalimetall in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, in Gegenwart eines Aktivators, beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA).

[0004] Außerdem beschreibt PCT/EP 03/50873 die Herstellung von Natrium-catena-oligophosphan-α,ω-diiden, beispielsweise die Herstellung von $Na(L)_3[Na_5(P_2Ph_2)_3(L)_3]$ (L = Lösungsmittel), das mit Mesitoylchlorid (MesCO-Cl) umgesetzt werden kann, um Acylphosphane der Formel $PhP(COMes)_2$ zu erhalten.

[0005] H. Schindlbauer et al. (Monatshefte Chemie 90 148 [1959]) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Phosphanen durch Umsetzen von R^1PHal_2 mit 4 Äquivalenten von fein dispergiertem Natrium in Toluol, um R^1PNa_2 zu erhalten, und die anschließende Umsetzung mit Alkohol/Wasser. Der verwendete Alkohol ist Ethanol.

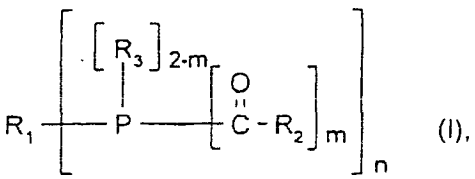
[0006] Das Schindlbauer-Verfahren weist den Nachteil auf, daß eine beträchtliche Menge an unerwünschten Nebenprodukten erhalten wird, die entfernt werden müssen.

[0007] Die Veröffentlichung von K. Issleib und E. Priebe in Chem. Berichte Bd. 92, 1959, Seiten 3183–3189 beschreibt ein Zweistufenverfahren zur Herstellung von Acylphosphinverbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung. In Schritt 1 wird Ph_2PCl mit Na in Gegenwart von Dioxanlösungsmittel, das Ph_2PNa enthält, umgesetzt. In Schritt 2 wird Ph_2PNa mit Acetylchlorid unter Bildung von $Ph_2PC(O)$-Me umgesetzt.

[0008] Folglich besteht nach wie vor die Notwendigkeit für ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphanen direkt aus einem organischen Phosphorhalogenid, was zu einer hohen Ausbeute und einer im wesentlichen vollständigen Umwandlung führt.

[0009] Es ist herausgefunden worden, daß die erforderliche Selektivität unter Verwendung einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderte Alkohole, Trialkylaminhydrohalogene, Bisarylamine, Malononitril, Malonsäureester, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, erreicht werden kann.

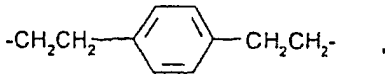
[0010] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphanen der Formel I



(I),

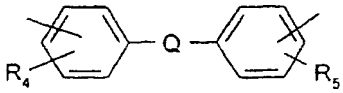
worin
n und in jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2 sind;
R_1, wenn n = 1,
C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; Phenyl-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder ein 5- oder 6-gliedriger

O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkylthio, C_1-C_8-Alkoxy und/oder -N(R_8)$_2$ substituiert sind;
R_1, wenn n = 2,
C_1-C_{18}-Alkylen, C_2-C_{18}-Alkylen ist, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; oder R_1 C_1-C_6-Alkylen ist, das durch C_1-C_4-Alkoxy, Phenyl, C_1-C_4-Alkyl-phenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkoxyphenyl substituiert ist; oder R_1 Phenylen oder Xylylen ist, wobei die Reste unsubstituiert oder durch ein bis drei C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert sind, oder R_1 eine -CH_2CH=$CHCH_2$-, -CH_2-C≡C-CH_2-,



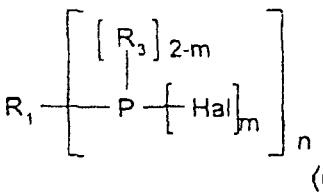


oder

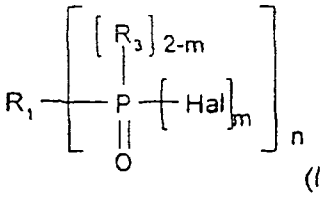


-Gruppe ist; R_2 C_1-C_{18}-Alkyl, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder ein 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy und/oder C_1-C_8-Alkylthio substituiert sind;
R_3 C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist oder das durch -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CO-N(R_9)-, -N(R_9)-CO-, -N(R_9)-CO-N(R_9)-, -N(R_9)-COO- unterbrochen ist; C_1-C_{18}-Alkyl, substituiert durch -OR_{10}, -OCO-R_{10}, -COO-R_{10}, -N(R_9)-CO-R_{10}, -CO-N(R_9)-R_{10}, -C(R_{11})=C(R_{12})-CO-OR_{10} oder -C(R_{11})=C(R_{12})-Phenyl; C_2-C_{12}-Alkenyl oder C_2-C_{12}-Alkenyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder ein 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist. wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkylthio-C_1-C_8-alkoxy und/oder -N(R_8)$_2$ substituiert sind; oder R_3 -CO-OR_9 oder -CO-N(R_9)$_2$ ist;
Q eine Einzelbindung, CR_6R_7, -O- oder -S- ist;
R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy sind;
R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl sind;
R_8 C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl ist, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; oder -N(R_8)$_2$ einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Ring bildet;
R_9 Wasserstoff, C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl unsubstituiert oder durch ein bis fünf C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind; oder -N(R_9)$_2$ einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Ring bildet;
R_{10} C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl ist; wobei die Reste Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl unsubstituiert oder durch ein bis fünf C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind;
R_{11} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl ist;
R_{12} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl ist;
durch

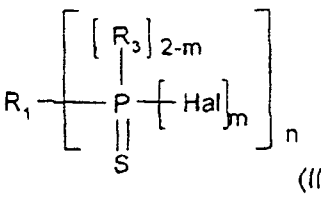
(1) Umsetzen eines Phosphorhalogenids der Formel IIa oder eines Phosphorhalogenidoxids der Formel IIb oder eines Phosphorhalogenidsulfids der Formel IIc



(IIa),

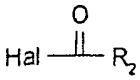


(IIb),



(IIc),

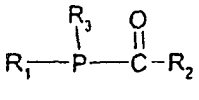
worin R_1, R_3, n und m die oben angegebene Bedeutung haben, und Hal F, Cl, Br oder I ist; mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren;
(2) anschließende Umsetzung mit m Säurehalogeniden der Formel III



(III),

worin R_2, Hal und m die oben angegebene Bedeutung haben.

[0011] In einem anderen Aspekt bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Monoacylphosphanen der Formel I' (Verbindungen der Formel I mit n = 1 und m = 1)

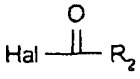


(I'),

worin R_1, R_2 und R_3 wie oben definiert sind,
durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II'

R_1-P(Hal)$_2$ (II')

worin R_1 und Hal wie oben definiert sind,
mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III'

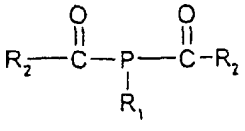


(III'),

worin R_2 und Hal wie oben definiert sind,
gefolgt von der Umsetzung mit einer elektrophilen Verbindung R_3-Hal, worin R_3 und Hal wie oben definiert sind, oder umgekehrt.

[0012] Die Reihenfolge der Addition des Säurehalogenids und der Verbindung R_3-Hal kann ausgetauscht werden. Daher ist es möglich, zuerst die Verbindung R_3-Hal und dann das Säurehalogenid zuzufügen.

[0013] In einem anderen Aspekt bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Bisacylphosphanen der Formel I'' (Verbindungen der Formel I mit n = 1 und m = 2)

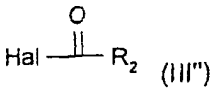


(I''),

worin R_1 und R_2 wie oben definiert sind,
durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II''

R_1-P(Hal)$_2$ (II'')

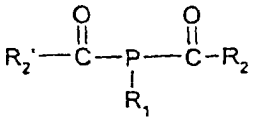
worin R_1 und Hal wie oben definiert sind,
mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III''



(III"),

worin R_2 und Hal wie oben definiert sind.

[0014] In einem anderen Aspekt bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Bisacylphosphanen der Formel I'" (Verbindungen der Formel I mit n = 1 und m = 2)



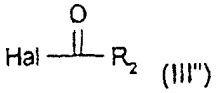
(I'"),

worin R_1 wie oben definiert ist und R_2 und R_2' unabhängig voneinander wie oben unter R_2 definiert sind, mit der Maßgabe, daß R_2 nicht gleich R_2' ist,
durch

(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II"

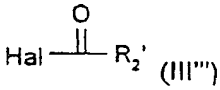
R_1-P(Hal)$_2$ (II")

worin R_1 und Hal wie oben definiert sind,
mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III"



(III")

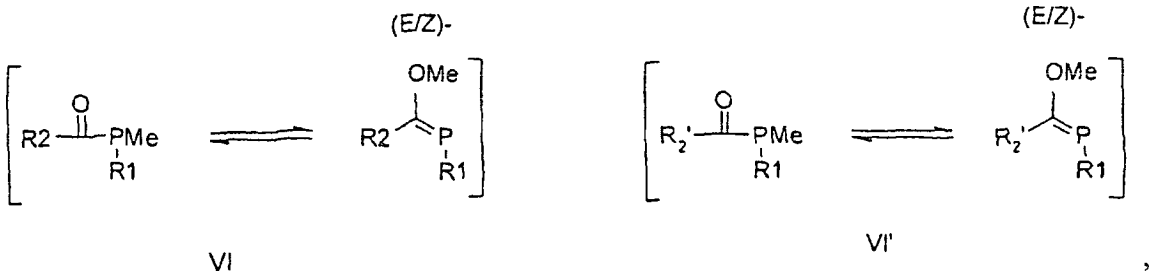
worin R_2 und Hal wie oben definiert sind,
(3) anschließende Umsetzung mit einem zweiten Säurehalogenid III'"



(III'"),

worin R_2' und Hal wie oben definiert sind.

[0015] In einem anderen Aspekte bezieht sich diese Erfindung ebenso auf ein Verfahren zur Herstellung von monoacylierten Phosphanen der Formel VI und VI'



VI VI',

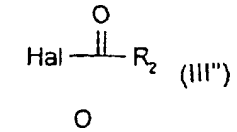
worin R_1, R_2, R_2' wie oben definiert sind und Me Li, Na, K ist,
durch

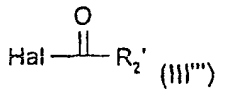
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II"

R_1-P(Hal)$_2$ (II")

worin R_1 und Hal wie oben definiert sind,
mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalo-

gen und Carbonsäuren;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III" oder III'"


(III")

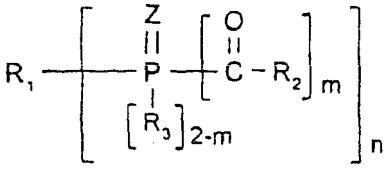

(III'"),

worin R_2, R_2' und Hal wie oben definiert sind.

[0016] Die monoacylierten Phosphane der Formel VI und VI' können durch Standardtechniken, die dem Fachmann bekannt sind, isoliert werden. Verbindungen der Formel VI und VI' können als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Verbindungen der Formel I', I" und I'" dienen, wie oben beschrieben.

[0017] In einem anderen Aspekt der Erfindung wird Schritt (1) durch Umsetzen von Diphospanen der Formel $(R_1)_2$-P-P$(R_1)_2$ oder Polyphosphanen der Formel $[R_1P]_n$, worin R_1 wie oben definiert ist und n ≥ 3 ist, mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, durchgeführt; gefolgt von der Umsetzung mit Säurehalogeniden (III, III', III", III'") und/oder durch Umsetzung mit elektrophilen Verbindungen R_3-Hal.

[0018] In einem anderen Aspekt bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphanoxiden und Acylphosphansulfiden der Formel IV


(IV),

worin
R_1, R_2, R_3, n und m wie oben definiert sind, und Z O oder S ist,
durch Oxidation oder Umsetzung mit Schwefel des Acylphosphans der Formel I, I', I" oder I'".

[0019] Die Protonenquelle ist aus sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren ausgewählt.

[0020] Der sterisch gehinderte Alkohol ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus sekundären oder tertiären C_3-C_{18}-Alkoholen, bevorzugt aus t-Butanol, tert-Amyl-alkohol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Triphenylmethanol, 3,7-Dimethyl-3-octanol, 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol, 2-Methyl-4-phenyl-2-butanol, Fenchol, 2,4-Dimethyl-3-pentanol, 1-Dimethylamino-2-propanol oder Hexylenglykol.

[0021] Das Trialkylaminhydrohalogen ist aus tert-$(C_1$-$C_8)_3$N-HCl, bevorzugt Trimethylaminhydrochlorid, Triethylaminhydrochlorid oder Tributylaminhydrochlorid ausgewählt.

[0022] Geeignete Alkalimetalle sind Lithium, Natrium oder Kalium, bevorzugt Natrium. Es ist ebenso möglich, Magnesium in Kombination mit Lithium zu verwenden.

[0023] C_1-C_{18}-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_1-C_{12}-, C_1-C_8-, C_1-C_6- oder C_1-C_4-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

[0024] C_1-C_{12}-, C_1-C_8- und C_1-C_4-Alkyl sind ebenso linear oder verzweigt und weisen beispielsweise die oben zitierten Bedeutungen bis auf die entsprechende Zahl an Kohlenstoffatomen auf.

[0025] C_2-C_{18}-Alkyl, das einmal oder mehrmals durch ein nicht-aufeinanderfolgendes -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise ein- bis neun-, beispielsweise ein- bis sieben-, ein- bis fünf-, ein- bis drei- oder ein- oder zweimal durch -O- unterbrochen, wobei die O-Atome immer durch mindestens eine Methylengruppe unterbrochen sind.

Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein. Die erhaltenen Struktureinheiten sind daher beispielsweise $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, wo y = 1 bis 8, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$.

[0026] C_2-C_{18}-Alkenylreste können einfach oder mehrfach ungesättigt, linear oder verzweigt sein, und sind beispielsweise Vinyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, Propenyl, Butenyl, Pentadienyl, Hexenyl oder Octenyl, bevorzugt Vinyl oder Alkyl. R_2, definiert als C_2-C_{18}-Alkenyl, ist typischerweise C_2-C_8-, C_2-C_6-, bevorzugt C_2-C_4-Alkenyl.

[0027] C_5-C_{12}-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl, stärker bevorzugt Cyclohexyl. C_3-C_{12}-Cycloalkyl ist außerdem beispielsweise Cyclopropyl.

[0028] C_1-C_8-Alkoxy ist ein linearer oder verzweigter Rest und ist typischerweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy oder Octyloxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy, am stärksten bevorzugt Methoxy.

[0029] Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Chlor und Brom, am stärksten bevorzugt Chlor.

[0030] Beispiele von O-, S- oder N-enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringen sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Oxinyl, Dioxinyl oder Pyridyl. Die zitierten heterocyclischen Reste können durch ein bis fünf, beispielsweise durch ein oder zwei, lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkyl, Halogen und/oder C_1-C_8-Alkoxy substituiert sein. Beispiele von diesen Verbindungen sind Dimethylpyridyl, Dimethylpyrrolyl oder Methylfuryl.

[0031] Beispiele für $-N(R_8)_2$, $-N(R_9)_2$, das einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Ring bildet, sind:



wobei R_8 wie oben definiert ist.

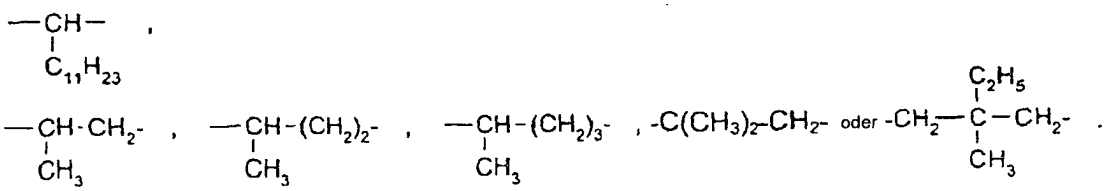
[0032] Substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl ist durch ein bis fünf, beispielsweise durch ein, zwei, drei oder vier, bevorzugt durch ein, zwei oder drei, beispielsweise lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkyl, lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkoxy oder durch Halogen substituiert.

[0033] Bevorzugte Substituenten für Phenyl, Naphthyl und Biphenyl sind C_1-C_4-Alkyl, bevorzugt Methyl, C_1-C_4-Alkoxy, stärker bevorzugt Methoxy und Chlor. Besonders bevorzugte Substituenten sind beispielsweise 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl.

[0034] R_2 ist beispielsweise C_1-C_{18}-Alkyl oder Phenyl, bevorzugt 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl, am stärksten bevorzugt 2,4,6-Trimethylphenyl.

[0035] R_1 und R_3 sind bevorzugt unsubstituiertes Phenyl, C_1-C_6-Alkyl-substituiertes Phenyl oder C_1-C_6-Alkoxy-substituiertes Phenyl, am stärksten bevorzugt Phenyl.

[0036] R_1, definiert als C_1-C_{18}-Alkylen, ist lineares oder verzweigtes Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, Isobutylen, tert-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen, Heptadecylen oder Octadecylen. R_1 ist bevorzugt C_1-C_{12}-Alkylen, beispielsweise Ethylen, Decylen,



[0037] Wenn R_1 C_2-C_{18}-Alkylen ist, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, dann werden Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O)_y$ erhalten, wo y =

1–9, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2-$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$. Wenn Alkylen durch mehrere O-Atome unterbrochen ist, dann werden diese O-Atome immer voneinander durch mindestens eine Methylengruppe getrennt.

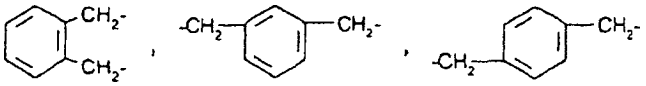
[0038] Phenyl-C_1-C_4-alkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl, bevorzugt Benzyl. Phenyl-C_1-C_2-alkyl ist besonders bevorzugt.

[0039] C_1-C_4-Alkylphenyl ist typischerweise Tolyl, Xylyl, Mesityl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, bevorzugt Tolyl oder Mesityl.

[0040] C_1-C_6-Alkoxyphenyl ist Phenyl, das durch ein bis vier Alkoxyreste substituiert ist, beispielsweise 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,4-Dipentoxyphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Propoxyphenyl oder Butoxyphenyl.

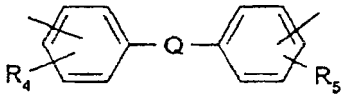
[0041] Phenylen ist 1,4-, 1,2- oder 1,3-Phenylen, bevorzugt 1,4-Phenylen.

[0042] Wenn Phenylen substituiert ist, ist es an dem Phenylring mono- bis tetra-substituiert, beispielsweise mono-, di- oder tri-substituiert. bevorzugt mono- oder di-substituiert. Xylylen ist o-, m- oder p-Xylylen:



und ist an dem Phenylring beispielsweise mono- bis tetra-substituiert, beispielsweise mono-, di- oder tri-substituiert, bevorzugt mono- oder di-substituiert.

[0043] Bevorzugte Substituenten:
In den oben beschriebenen Verfahren ist R_1, wenn n = 1, C_1-C_{12}-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder durch ein bis vier C_1-C_8-Alkyl und/oder C_1-C_8-Alkoxy substituiert sind; ist R_1, wenn n = 2, C_6-C_{10}-Alkylen oder



;

ist R_3 C_1-C_{12}-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder durch ein bis vier C_1-C_8-Alkyl und/oder C_1-C_8-Alkoxy substituiert sind;
ist Q eine Einzelbindung oder -O-, und sind R_4 und R_5 Wasserstoff.

[0044] Verbindungen, die in den obigen Verfahren hervorgehoben werden sollen, sind die der Formel I, worin R_2 Phenyl ist, das in 2,6- oder 2,4,6-Stellung durch C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert ist.

[0045] Verbindungen der Formel I, die besonders bevorzugt in dem obigen Verfahren verwendet werden, sind die, worin n 1 ist.

[0046] Der Rest „Hal" ist bevorzugt Chlor.

[0047] Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I in dem obigen Verfahren sind die, worin m als die Zahl zwei definiert wird, d. h. Bisacylphosphan oder Bisacylphosphanoxide oder Bisacylphosphansulfide.

[0048] Ein bevorzugtes Verfahren ist das, worin in Formel I n 1 ist, m 1 oder 2 ist, R_1 Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_8-Alkoxy substituiert ist, oder R_1 C_1-C_{12}-Alkyl ist; R_2 C_1-C_{18}-Alkyl oder Phenyl ist, das durch Halogen, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Alkyl substituiert ist; und R_3 unsubstituiertes oder C_1-C_4-Alkyl-substituiertes Phenyl ist.

[0049] In dem neuen Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphanen wird ein organisches Phosphorhalogenid der Formel IIa oder ein Phosphorhalogenidoxid der Formel IIb oder ein Phosphorhalogenidsulfid der Formel IIc zunächst in einem Lösungsmittel mit einem Alkalimetall in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, umgesetzt.

[0050] Dieser erste Schritt umfaßt zwei unterschiedliche Reaktionstypen, einen Metallierungs- und einen Re-

duktionsschritt.

[0051] Die Metallierung wird durch Umsetzen einer Verbindung der Formel IIa, IIb oder IIc mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel durchgeführt, wodurch ein metallisiertes Phosphanid der Formel V

R_1-P(Me)-P(Me)-R_1 (V)

zusammen mit cyclischen Phosphanen $(R_1P)_n$, n ≥ 3, als Zwischenprodukte gebildet wird. Me ist Lithium, Natrium oder Kalium oder Magnesium in Kombination mit Lithium, und R_1 ist wie oben definiert.

[0052] Es ist nützlich, 4 bis 6 Atomäquivalente eines Alkalimetalls in fester oder geschmolzener Form, bevorzugt Natrium, zur Herstellung von Bisacylphosphanen oder Monoacylphosphanen, hergestellt aus R_1PHal_2, und 2 bis 3 Atomäquivalente eines Alkalimetalls in fester oder geschmolzener Form zur Herstellung von Monoacylphosphanen, hergestellt aus $(R_1)_2PHal$, einzusetzen. Es ist nicht notwendig, daß das Alkalimetall fein dispergiert ist.

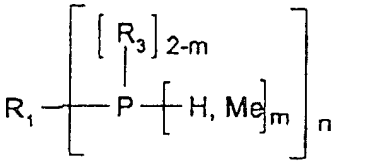
[0053] Katalytische Mengen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder von Na-, K- oder Li-Alkoholaten oder von Alkoholen, bevorzugt sterisch gehinderten Alkoholen, können vor oder während des Metallierungsschrittes zugegeben werden. Außerdem können Kombinationen von katalytischen Mengen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder sterisch gehinderten Alkoholen vor oder während des Metallierungsschrittes zugegeben werden.

[0054] Katalytische Mengen beziehen sich auf Bereiche von 0,1 bis 50 Mol-% in bezug auf die organische Phosphorverbindung IIa, IIb oder IIc.

[0055] Die Reaktion wird in einem Arenlösungsmittel, wie in Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Diphenylethan, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Isopropylbenzol (Cumol) oder in Gemischen davon durchgeführt.

[0056] Die Reaktionstemperatur ist bevorzugt über der Schmelztemperatur von Natrium. Es wird empfohlen, das Reaktionsgemisch zu rühren.

[0057] Die Reduktion wird durch Umsetzen des Zwischenproduktes V und/oder $(R_1P)_n$, n ≥ 3, mit einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, in Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall aus dem Metallierungsschritt durchgeführt, wodurch ein protoniertes und/oder metallisiertes Phosphan (IId) und ein protoniertes und/oder metallisiertes Diphosphan (IIe) R_1-P(H,Me)-P(H,Me)-R_1 über unterschiedliche Zwischenschritte als die Hauptkomponente gebildet wird.



IId

[0058] R_1, R_3, Me, m und n haben die oben angegebene Bedeutung.

[0059] Die Menge des Diphosphans (IIe) kann durch entsprechende Zugabe der obengenannten Katalysatoren vor, während oder nach dem Metallierungsschritt beeinflußt werden. Bevorzugte Katalysatoren sind beispielsweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide in Mengen von 0,1 bis 10 mol-% in bezug auf die organische Phosphorverbindung IIa, IIb und IIc. Andere bevorzugte Katalysatoren sind beispielsweise Li-, Na- oder K-Alkoholate, bevorzugt Alkoholate von sterisch gehinderten Alkoholen und am stärksten bevorzugt KOH und sterisch gehinderte K-Alkoholate in Mengen von 5 bis 50 mol-% in bezug auf IIa, IIb und IIc.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform beginnt das Verfahren mit einer Birch-Reduktion von Diphospanen der Formel $(R_1)_2$-P-P$(R_1)_2$ oder Polyphosphanen der Formel $[R_1P]_n$, worin R_1 wie oben definiert ist und n ≥ 3 ist, mit einem Metall, bevorzugt Natrium, in Gegenwart einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, um Phosphane der Formel R_1PH_2 oder $(R_1)_2PH$ zu erhalten. Die Phosphane werden dann mit einem Säurehalogenid oder einer elektrophilen Verbindung R_3-Hal umgesetzt.

[0061] Die obigen Diphospane der Formel $(R_1)_2$-P-P$(R_1)_2$ oder Polyphosphane der Formel $[R_1P]_n$ können, wie in der Int. Anmeldung PCT/EP 03/50873 beschrieben, durch Umsetzen von R^2PHal_2 mit einem Alkalimetall oder einem Erdalkalimetall in einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise in Toluol, gegebenenfalls in Gegenwart eines Aktivators, wie beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), oder durch Umsetzen von R^1PHal_2 mit aktiven Zink in Gegenwart eines Lösungsmittels hergestellt werden.

[0062] Der Reduktionsschritt ist das wesentliche Merkmal in dem oben beschriebenen neuen Verfahren, da gezeigt wird, daß dieser Schritt größtenteils für die verbesserte Selektivität des gesamten Verfahrens verantwortlich ist.

[0063] Der Reduktionsschritt kann in Gegenwart eines Aktivators, wie Aminen (Triethylamin, Tributylamin, Piperidin, Morpholin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin) oder Polyaminen, wie beispielsweise TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, durchgeführt werden.

[0064] Es ist nützlich, 1 bis 2 Äquivalente einer Protonenquelle, wie sterisch gehinderte Alkohole, Trialkylaminhydrohalogene, Bisarylamine, Malononitril, Malonsäureester, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren, einzusetzen. Das Lösungsmittel ist bevorzugt dasselbe wie in dem Metallierungsschritt.

[0065] Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt in dem Bereich von –20 °C bis +160 °C, beispielsweise von 80 °C bis 140 °C.

[0066] Das protonierte und/oder metallisierte Phosphan (IId) und (IIe), das wie oben beschrieben erhalten wurde, wird in dem nächsten Reaktionsschritt mit Säurehalogeniden (III, III', III", III"') oder mit elektrophilen Verbindungen R_3-Hal zu dem Mono- oder Bisacylphosphan (I, I', I", I"') umgesetzt.

[0067] Außerdem ist es ebenso möglich, das metallisierte Phosphanid (V) oder das Gemisch aus (V) mit den cyclischen Phosphanen $(R_1P)_n$, n ε 3, mit den Säurehalogeniden (III, III', III", III"') oder mit elektrophilen Verbindungen R_3-Hal zu dem Mono- oder Bisacylphosphan (I, I', I", I"') umzusetzen.

[0068] Die verwendeten Lösungsmittel können beispielsweise dieselben wie die sein, die oben für den ersten Schritt verwendet werden. Jedoch ist es ebenso möglich, das Lösungsmittel, das in dem ersten Schritt verwendet wird, durch Destillation zu entfernen und den Rest in einem anderen Lösungsmittel aufzunehmen und dann weiterzuverarbeiten. Es ist bevorzugt, in demselben Lösungsmittel wie in dem vorhergehenden Schritt, bevorzugt in Xylol oder Toluol, zu arbeiten.

[0069] Es ist möglich, polare oder dipolare Hilfslösungsmittel zu dem Reaktionsgemisch während oder nach dem Reduktionsschritt hinzuzufügen. Diese Lösungsmittel können lineare oder cyclische Amide wie Dimethylacetamid (DMA), n-Methylpyrrolidon (NMP), cyclische Harnstoffe wie 1,3-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), lineare und cyclische Glykole wie Diethylenglykoldimethylether und Dimethoxyethan (DME), sein.

[0070] Die Reaktionstemperaturen für die Reaktion mit dem Säurehalogenid liegen normalerweise in dem Bereich von –20 bis +80 °C.

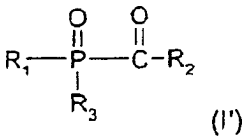
[0071] Das Mono- oder Bisacylphosphan der Formel I kann durch übliche technologische Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, isoliert werden, beispielsweise durch Filtration, Eindampfung oder Destillation. Ebenso können die üblichen Verfahren zur Reinigung verwendet werden, beispielsweise Kristallisierung, Destillation oder Chromatographie.

[0072] Jedoch können die Phosphane ebenso ohne Isolation zu den entsprechenden Mono- oder Bisacylphosphanoxiden oder Mono- oder Bisacylphosphansulfiden umgesetzt werden.

[0073] Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es ebenso möglich, Mono- und Bisacylphosphane zusammen in einem Reaktionsschritt herzustellen.

[0074] In Abhängigkeit der verwendeten Substituenten können unsymmetrische Verbindungen durch das neue Verfahren gebildet werden.

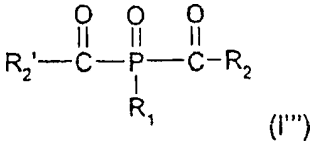
[0075] Monoacylphosphanoxide sind Verbindungen der Formel I', die den Verbindungen der Formel I entsprechen, worin n = 1 und m = 1.



(I')

[0076] Die Reste R_1 und R_3 können gleich oder unterschiedlich sein.

[0077] Bisacylphosphanoxide sind Verbindungen der Formel I'", die den Verbindungen der Formel I entsprechen, worin n = 1 und m = 2.



(I'")

[0078] Die Reste R_2 und R_2' können gleich oder unterschiedlich sein.

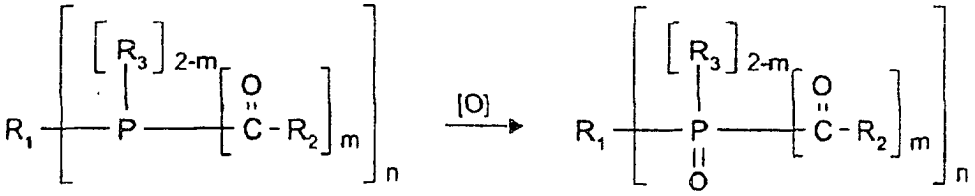
[0079] Mittels des neuen Verfahrens ist es außerdem ebenso möglich, Gemische aus aliphatischen und aromatischen Monoacylphosphanen oder Gemische aus aliphatischen und aromatischen Bisacylphosphanen herzustellen.

[0080] Wenn erforderlich, können alle Gemische durch das üblicherweise in der Technik verwendete Verfahren getrennt werden oder sie können, wie sie sind, weiter verwendet werden.

[0081] Die Erfindung bezieht sich ebenso auf ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphanoxiden oder Mono- und Bisacylphosphansulfiden. Dieses Verfahren wird zunächst, wie oben beschrieben, durchgeführt, und ein Mono- oder Bisacylphosphan (I) wird hergestellt. Das rohe Reaktionsprodukt (I) kann dann ohne Reinigung weiter verarbeitet werden, und ein zusätzlicher Reaktionsschritt kann ohne Isolation des Phosphans (I) unter Verwendung der Lösung des Rohproduktes durchgeführt werden. Wenn erforderlich, kann das Lösungsmittel gewechselt werden, beispielsweise durch Konzentrieren der Lösung, enthaltend das Mono- oder Bisacylphosphan, und Aufnehmen des Restes in einem neuen Lösungsmittel. Natürlich ist es ebenso möglich, die oben beschriebenen nicht getrennten Gemische aus Verbindungen der Formel (I) zu dem entsprechenden Oxid oder Sulfid weiter umzusetzen.

[0082] Es wird empfohlen, den pH des Reaktionsgemisches vor dem Oxidationsschritt auf einen pH von 2 bis 8, bevorzugt auf einen pH von 3 bis 6, durch die Zugabe von typischen anorganischen und/oder organischen Säuren oder Puffersystemen einzustellen.

[0083] Wenn das entsprechende Oxid (IVa) hergestellt wird, wird die Oxidation des Phosphans (I) unter Verwendung des Oxidationsmittels, das konventionell in der Technik verwendet wird, durchgeführt:



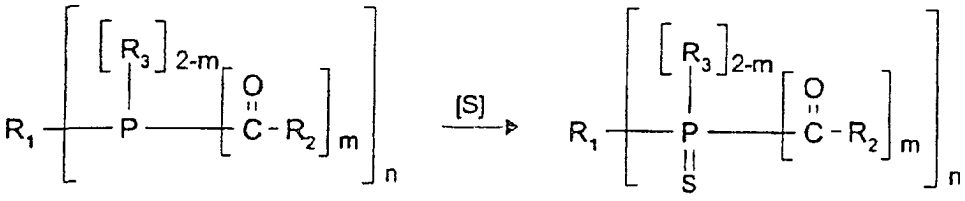
(I) (IVa)

[0084] Geeignete Oxidationsmittel sind insbesondere Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder t-Butylhydroperoxid, Luft oder reiner Sauerstoff.

[0085] Die Oxidation wird nützlicherweise in Lösung durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol oder Mesitylen, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Alkane und Alkangemische, beispielsweise Leichtbenzin, Hexan oder Cyclohexan. Während der Oxidation wird die Reaktionstemperatur bevorzugt in dem Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt von 20 und 80 °C, gehalten.

[0086] Die Reaktionsprodukte (IVa) können durch konventionelle Verarbeitungsverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, isoliert und gereinigt werden.

[0087] Das entsprechende Sulfid (IVb) wird durch die Reaktion mit Schwefel hergestellt:



(I) (IVb)

[0088] Die Mono- oder Bisacylphosphane (I) werden in diesem Fall in Substanz oder, wo geeignet, in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel mit einer äquimolaren bis zweifach molaren Menge an elementarem Schwefel umgesetzt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die, die für die Oxidationsreaktion beschrieben sind. Jedoch ist es ebenso möglich, beispielsweise aliphatische oder aromatische Ether, wie Dibutylether, Dioxan, Diethylenglykoldimethylether oder Diphenylether, in dem Temperaturbereich von 20 bis 250 °C, bevorzugt von 60 bis 120 °C, zu verwenden. Das resultierende Mono- oder Bisacylphosphansulfid oder seine Lösung wird nützlicherweise von jeglichem restlichem elementaren Schwefel durch Filtration befreit. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, kann das Mono- oder Bisacylphosphansulfid durch Destillation, Chromatographie oder Umkristallisierung in reiner Form isoliert werden.

[0089] Wie zuvor erwähnt, ist es ebenso möglich, Gemische aus Verbindungen der Formel I für die Oxidation oder Umsetzung des Sulfids zu verwenden. Die entsprechend erhaltenen Oxid- oder Sulfidgemische können entweder durch Verfahren, die üblicherweise in der Technik verwendet werden, getrennt werden oder können als Gemische verwendet werden.

[0090] Alle der obigen Reaktionen werden nützlicherweise unter Ausschluß von Luft in einer inerten Gasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff oder Argongas, durchgeführt. Das jeweilige Reaktionsgemisch wird nützlicherweise ebenso gerührt.

[0091] Die Säurehalogenide (III, III', III", III"') oder die elektrophilen Verbindungen R_3-Hal, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, sind bekannte Substanzen, von denen einige kommerziell erhältlich sind, oder können analog zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0092] Die Herstellung von Phosphorhalogeniden (II) wird ebenso in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen beschrieben, und kann analog zu den darin bereitgestellten Beschreibungen durchgeführt werden. In J. Chem. Soc. (1935), 462 und J. Chem. Soc. (1944), 276 offenbart W. Davies beispielsweise die Herstellung von Arylphosphorchloriden durch Umsetzung von Arylen mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid. Gemäß F. Nief, Tetrahedron 47 (1991) 33, 667 oder Th. Knapp, Tetrahedron 40 (1984) 4, 76 ist die Grignard-Reaktion von Arylhalogeniden mit Magnesium und Phosphortrichlorid eine andere Möglichkeit. Gemäß S. Metzger, J. Org. Chem. 29 (1964), 627 sind Alkylphosphorchloride in dieser Weise zugänglich. In Helv. Chim. Act. 36 (1953), 1314 beschreibt Th. Weil die Umsetzung von Arylhalogeniden oder Alkylhalogeniden mit Magnesium, gefolgt von der Umsetzung mit Zinkchlorid und der anschließenden Umsetzung mit Phosphortrichlorid. Die Umsetzung von Arylhalogeniden mit Butyllithium und Phosphortrichlorid zu dem entsprechenden Arylphosphorchlorid wird von G. Whitesides in JACS 96 (1974), 5398 offenbart. Gemäß Th. Knapp, Tetrahedron 40 (1984) 4, 765 führt die Umsetzung des Arylmagnesiumhalogenids mit Bis(dimethylamino)phosphorchlorid, gefolgt von der Umsetzung mit Salzsäure ebenso zu dem gewünschten Ausgangsmaterial. Gemäß A. Burg, US 2934564, kann dasselbe Verfahren ebenso zur Herstellung der entsprechenden Alkylphosphorchloride verwendet werden.

[0093] Es ist für das neue Verfahren charakteristisch, daß die einzelnen Verarbeitungsschritte direkt einer nach dem anderen ohne die Notwendigkeit für Isolation und Reinigung der jeweiligen Zwischenprodukte durchgeführt werden können.

[0094] Gemische, wie die, die in dem Verfahren zur Herstellung der entsprechenden Phosphane beschrieben sind, können ebenso gebildet werden, oder können ebenso speziell in dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Bisacylphosphanoxiden oder Mono- oder Bisacylphosphansulfiden hergestellt werden. Diese Gemische können durch Verfahren, die in der Technik bekannt sind, getrennt werden oder können in Form von Gemischen weiter verwendet werden.

[0095] Die Phosphane, die durch das neue Verfahren zugänglich sind, sind wichtige Edukte für die Herstel-

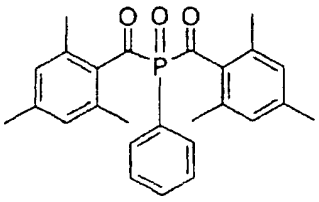
lung der entsprechenden Phosphanoxide und Phosphansulfide. Die Phosphanoxide und Phosphansulfide werden in der Technik als Initiatoren in Photopolymerisationsreaktionen verwendet.

[0096] Die folgenden Beispiele stellen die Erfindung ausführlicher dar, obwohl es nicht beabsichtigt ist, die Erfindung auf die Beispiele zu beschränken. Wie in der restlichen Beschreibung und in den Patentansprüchen beziehen sich die Teile und Prozente auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

BEISPIELE

[0097] Allgemeine Lösungsmittel werden wie erhalten (ohne jegliche Behandlung) oder getrocknet über Molekularsieben oder durch azeotrope Destillation verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird durch ^{31}P-NMR-Spektroskopie überwacht.

Beispiel 1 Grundverfahrensweise für die Experimente die in den Tabellen 1 bis 8 zusammengefaßt sind: Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung von tert-Butanol als Protonenquelle.



Formel I'", R_1 = Phenyl, R_2, R_2' = Mesityl;

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0098] Unter Ausschluß der Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (20,61 g, 0,896 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (870 g) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (40,10 g, 0,224 mol) tropfenweise über eine Stunde unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen unter Rückfluß für weitere 16 h führte zur Bildung eines gelben Niederschlags.

b) Protonierung/Reduktion

[0099] Die gelbe Suspension wurde tropfenweise mit tert-Butanol (33,20 g, 0,448 mol) über eine Stunde bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. eine Stunde).

c) Acylierung

[0100] Zu der resultierenden, dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (82,12 g, 0,450 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30 % H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0101] Zu der resultierenden dünnen, hellgelben Suspension wurde tropfenweise 30%iges Wasserstoffperoxid (76,16 g, 0,672 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur zwischen 40 und 50 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 2 h bei 40 bis 50 °C fortgesetzt. Die hellgelbe Suspension wurde mit 250 g 5%igem wässerigem $NaHCO_3$ behandelt und dann für 5 min bei 40 bis 50 °C gerührt. Die zwei Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (2 × 250 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol wurde Heptan (150 g) zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 60 g) gewaschen. 71,0 g (75,7 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

[0102] In den folgenden Tabellen werden die Bedingungen und Ergebnisse der typischen Experimente zu-

sammengefaßt, die, basierend auf der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise, durchgeführt worden sind. Variationen der Bedingungen in Syntheseschritten, die in den Kopfzeilen jeder Tabelle angegeben werden, beziehen sich auf die vier Schritt a) bis d), die in Beispiel 1 beschrieben sind.

Abkürzungen

[0103] Konz.: Konzentration [mol $PhPCl_2$/Gesamtgewicht (in kg) der Metallierungsreaktion];
TMBCl = 1,3,5-Trimethylbenzoylchlorid; Äquivalente (Äqu.) von Reagenzien (Na usw.) beziehen sich auf die Menge an verwendetem $PhPCl_2$ (mol).

Allgemeine

[0104] Ausbeuten von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, die in Tabellen 2 bis 8 angegeben werden, sind aus den ^{1}H-NMR-Spektren des rohen isolierten Produktmaterials berechnet worden. In einigen Fällen sind die Ausbeuten durch die Isolation von reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxidprodukt über Umkristallisierung aus Heptan oder Flashchromatographie weiter bestätigt worden.

Tabelle 1

[0105] Variation von Bedingungen in dem Metallierungsschritt [siehe Beispiel 1, a): Umsetzung von $PhPCl_2$ mit Natriummetall]. Keine Verwendung von Alkohol.

	Metallierungsschritt				
Eintrag	Lösungsmittel	Na [Äqu.]	Additiv [Äqu.]	Temp. [°C]	Zeit [h]
1	Xylol	4,0	---	140	1
2	DEGDEE[a)]	4,0	---	20 - 100	3,5
3	Toluol	4,0	TMEDA (0,5)[b)]	109	4
4	Xylol	4,0	TMEDA (0,5)	140	4
5	Toluol	4,0	TMEDA (0,75)	109	3
6	Toluol	4,0	TMEDA (1,0)	115	3
7	Xylol	3,0	TMEDA (1,0)	140	4
8	Xylol	4,0	TMEDA (1,0)	130	6
9	Xylol	4,0	TMEDA (0,5) Naphthalin (0,1)	25	2
10	Xylol	4,0	DEGDEE (0,5)[b)]	140	4,5
11	Xylol	4,0	Tributylamin (1,0)	140	3,5
12	Xylol	4,0	Piperidin (1,0)	135	1
13	Xylol	4,0	Piperidin (0,1)	135	5
14	Xylol	3,0	CuCl (0,1)	110	19
15	Toluol	---	Zink (1,0) NaOH (1,0)	20 - 45	3

a) DEGDEE = Diethylenglykoldiethylether.
b) TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.

Tabelle 2

[0106] Variation von Bedingungen in dem Metallierungsschritt (Umsetzung von $PhPCl_2$ mit Natriummetall); verwendeter Alkohol: tert-Butanol (1).

	Metallierungsschritt							
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Additiv [a] [Äqu.]	Temp. [°C]	Alkohol [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Ausbeute [%]
16	Toluol	0,2	4,0	---	98 - 110	2,0	2,0	76 [c]
17	Toluol	0,2	4,0	TMEDA (1,2)[b]	98 - 110	2,0	2,0	75 [c]
18	Toluol	0,2	4,0	NaOH (0,05)	98 - 110	2,0	2,0	71
19	Toluol	0,2	4,15	---	98 - 110	2,0	2,0	79 [c]
20	Toluol	0,2	4,15	---	98 - 110	2,3	2,15	92
21	Toluol	0,2	4,3	---	98 - 110	2,0	2,0	71
22	Toluol	0,2	4,8	---	98 - 110	2,0	2,35	54
23	Toluol	0,2	5,0	---	98 - 110	2,0	1,7	30
24	Xylol	0,2	4,0	---	130	2,0	2,0	71
25	Xylol	0,2	4,0	Na_2O_2 (0,13)	98 - 110	2,0	2,0	71
26	Xylol	0,2	4,4	---	120	2,4	2,0	76
27	Toluol	0,35	4,0	---	98 - 110	2,0	2,0	60 [c]
28	Toluol	0,4	4,0	LiO*t*Bu (0,15)	98 - 110	2,0	2,0	78 [d]
29	Toluol	0,4	4,15	---	98 - 110	2,15	2,0	80
30	Toluol	0,4	4,15	---	98 - 110	2,3	2,15	83
31	Xylol	0,4	4,15	---	120 - 130	2,15	2,0	68
32	Xylol	0,4	4,15	---	120	2,3	2,15	81
33	Ethylbenzol	0,4	4,15	---	110 - 115	2,15	2,0	72
34	Toluol	0,4	4,15	1 (0,15)	98 - 110	2,0	2,0	77
35	Toluol	0,4	4,15	1 (0,15)	98 - 110	2,0	2,3	77
36	Toluol	0,4	4,15	1 (0,15)	98 - 110	2,0	2,0	83 [d]
37	Toluol	0,4	4,15	NaOH (0,04)	98 - 110	2,0	2,0	79 [c]
38	Toluol	0,4	4,2	NaOH (0,01)	98 - 110	2,0	2,0	78 [d]
40	Toluol	0,4 [e]	4,2	NaOH (0,01)	98 - 110	2,0	1,9	70

a) Additiv wird zu dem Reaktionsgemisch vor dem Metallierungsschritt zugegeben.
b) TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.
c) Ausbeute von reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid nach Umkristallisierung aus Heptan; Schmelzpunkt 130 bis 131 °C.
d) Vor der Oxidationsreaktion ist der pH auf vier eingestellt worden.
e) Flüssiges Natrium.

Tabelle 3

[0107] Variation von Bedingungen in dem Metallierungsschritt (Umsetzung von $PhPCl_2$ mit Natriummetall); verwendeter Alkohol: 3-Methyl-3-pentanol (2).

	Metallierungsschritt							
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Additiv [a] [Äqu.]	Temp. [°C]	Alkohol [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Ausbeute [%]
41	Toluol	0,24	4,15	---	98 - 110	2,0	2,0	75
42	Toluol	0,4	4,15	---	98 - 110	2,15	2,0	75
43	Toluol	0,4	4,15	---	98 - 110	2,15	2,15	80
44	Toluol	0,4	5,0	---	98 - 110	3,0	2,15	21
45	Toluol	0,4	4,5	---	98 - 110	2,1	2,15	64
46	Toluol	0,4	4,3	---	98 - 110	2,0	2,5	79
47	Toluol	0,4	4,05	---	98 - 110	2,1	2,2	76 [b]
48	Toluol	0,4	4,15	2 (0,15)	98 - 110	2,0	2,2	78 [b]
49	Toluol	0,4	4,1	DME (1,0)	98 - 110	2,1	2,0	84
50	Toluol	0,4	4,0	KO*t*Bu (0,15)	98 - 110	2,0	2,0	85 [b]
51	Xylol	0,4	4,15	---	98 - 110	2,15	2,15	80
52	Xylol	0,4	4,3	---	120 - 130	2,3	2,0	48
53	Toluol	0,45	4,15	---	98 - 110	2,0	2,0	66
54	Toluol	0,45	4,2	---	98 - 110	2,0	2,0	77
55	Toluol	0,7	4,1	---	98 - 110	2,1	2,1	74 [b]
56	Toluol	0,7	4,1	---	98 - 110	2,1	2,1	83 [b] [c]
57	Toluol	0,7	4,2	---	98 - 110	2,0	2,0 (bei 90 °C)	55
58	Toluol	0,7	4,2	---	98 - 110	2,0 (bei 90 °C)	2,0 (bei 90 °C)	63
59	Toluol	0,7	4,2	---	98 - 110	2,2	2,0 (bei 5 °C)	75
60	Toluol	0,7	4,4	---	98 - 110	2,4	2,5 (bei 5 °C)	82
61	Toluol	0,7	4	2 (0,01)	98 - 110	2,0	2,0	72
62	Toluol	0,7	4,1	2 (0,01)	98 - 110	2,09	2,0	78
63	Toluol	0,7	4,2	2 (0,01)	98 - 110	2,0	2,35; KO*t*Bu (0,22)	76
64	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,05)	98 - 110	2,0	2,0	70
65	Toluol	0,7	4,1	KO*t*Bu (0,05)	98 - 110	2,1	2,0	--- [i]
66	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	88 [d]
67	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	89 [c] [g]
68	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0 [e]	86

69	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0 [f]	88
70	Toluol	0,7	4,05	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	1,74	70
71	Toluol	0,7	4,1	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,1	74
72	Toluol	0,7	4,15	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,2	74
73	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0; KO*t*Bu (0,05)	2,0	--- [i]
74	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0; KO*t*Bu (0,1)	76
75	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,15)	98 - 110	2,0	2,0	--- [i]
76	Toluol	0,7	4,0	KO*t*Bu (0,20)	98 - 110	2,0	2,0	--- [i]
77	Toluol	0,7	4,0	KOH (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	--- [i]
78	Toluol	0,7	4,0	KOH (0,1) 2 (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	81 [h]
79	Toluol	0,7	4,0	KCl (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	--- [i]
80	Toluol	0,7	4,0	KOAc (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	--- [i]
81	Toluol	0,79	4,2	---	98 - 110	2,0	2,0	70
82	Toluol	0,9	4,2	2 (0,02)	98 - 110	2,0	2,0	72 [h]
83	Toluol	0,9	4,2	2 (0,01)	98 - 110	2,2	2,2	68
84	Toluol	0,9	4,2	NaO*t*Bu (0,02)	98 - 110	2,2	2,0	69
85	Toluol	1,0	4,0	KO*t*Bu (0,1)	98 - 110	2,0	2,0	75

a) Additiv wird zu dem Reaktionsgemisch vor dem Metallierungsschritt zugegeben.
b) Vor der Oxidationsreaktion ist der pH auf vier eingestellt worden.
c) Die Oxidation ist mit 1,5 Äquiv. der Peressigsäurelösung anstelle von wässerigem 30%igem Wasserstoffperoxid durchgeführt worden.
d) 80 % Ausbeute von reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid ist nach der Umkristallisierung aus Heptan erhalten worden.
e) 3-Methyl-3-pentanol ist unter Vakuum während der Acylierungsreaktion abdestilliert worden (ca. 25 % der Gesamtmenge von verwendetem 3-Methyl-3-pentanol).
f) 3-Methyl-3-pentanol ist unter Vakuum während der Acylierungsreaktion abdestilliert worden (ca. 50 % der Gesamtmenge von verwendetem 3-Methyl-3-pentanol).
g) 82 % Ausbeute von reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid ist nach der Umkristallisierung aus Heptan erhalten worden.
h) Ausbeute von reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid nach Umkristallisierung aus Heptan.
i) Ausbeute nicht bestimmt.

Tabelle 4

[0108] Variation der Protonenquelle (Alkohol usw.) in dem Protonierungs-/Reduktionsschritt.

				Protonierungs-/Reduktionsschritt		
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Protonenquelle [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Ausbeute [%]
86	Toluol	0,24	4,5	Ethanol (2,0)	---	---
87	Toluol	0,27	4,0	Isopropanol (2,0)	2,0	< 50
88	Xylol	0,2	4,0	*tert*-Butanol (2,0)	2,0	66
89	Toluol	0,2	4,15	*tert*-Butanol (2,0)	2,0	81
90	Toluol	0,4	4,15	*tert*-Butanol (2,0)	2,0	75
91	Toluol	0,4	4,15	*tert*-Butanol (2,3)	2,15	83
92	Xylol	0,4	4,15	*tert*-Butanol (2,3)	2,15	81
93	Xylol	0,2	4,0	2-Methyl-2-butanol (2,0)	2,0	69
94	Xylol	0,2	4,0	3-Methyl-3-pentanol (2,0)	2,0	74
95	Xylol	0,4	4,15	3-Methyl-3-pentanol (2,15)	2,15	79
96	Toluol	0,4	4,15	3-Methyl-3-pentanol (2,15)	2,15	80
97	Xylol	0,2	4,0	Triphenylmethanol (2,0) [a)]	2,0	50
98	Xylol	0,2	4,0	Essigsäure (3,0) [b)]	3,0	14
99	Toluol	0,2	4,5	Tributylaminhydrochlorid (2,07)	2,0	45
100	Xylol	0,2	4,0	2-Methyl-4-phenyl-2-butanol (2,0)	2,0	59
101	Xylol	0,2	4,0	1-Dimethylamino-2-propanol (2,0)	2,0	< 50
102	Xylol	0,2	4,0	Hexylenglykol (2,0)	2,0	< 50
102	Xylol	0,2	4,0	2-Methyl-1-phenyl-2-propanol (2,0)	2,0	62
103	Toluol	0,2	4,15	2-Methyl-1-phenyl-2-propanol (2,0)	2,0	69
104	Toluol	0,2	4,15	1*R*-endo-(+)-Fenchol (2,0)	2,0	68
105	Toluol	0,2	4,15	2,4-Dimethyl-3-pentanol (2,0)	2,0	71
106	Toluol	0,2	4,15	3,7-Dimethyl-3-octanol (2,15)	2,15	76
107	Toluol	0,2	4,15	3-Ethyl-3-pentanol (2,15)	2,15	80
108	Xylol	0,2	4,0	Diphenylamin (2,0)	2,0	< 50
109	Xylol	0,2	4,0	Phenylacetonitril (2,0)	2,0	< 50
110	Xylol	0,2	4,0	Diethylmalonat (2,0)	2,0	< 50

a) Triphenylmethanol ist in einer minimalen Menge an THF vor der Zugabe zu dem Reaktionsgemisch gelöst worden.
b) NaOtBu (3 Äquiv.) ist vor der Acylierungsreaktion zugegeben worden.

Tabelle 5

[0109] Variation von Bedingungen in dem Protonierungs-/Reduktionsschritt durch die Zugabe von Metall, Alkohol, Hilfslösungsmittel usw.; verwendeter Alkohol: tert-Butanol (1).

				Protonierungs-/Reduktionsschritt				
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Additiv [Äqu.]	1 [Äqu.]	Additiv [a] [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Ausbeute [%]
111	Toluol	0,2	4,15	---	2,0	DMA (1,0) Alkohol (0,15)	2,15	73
112	Toluol	0,4	4,15	---	2,0	DMA (2,0)	2,0	73
113	Toluol	0,4	4,15	---	2,0	DMPU (2,0)	2,0	69
114	Toluol	0,4	4,15	---	2,15	DMPU (2,0)	2,15	74
115	Toluol	0,2	4,15	---	2,0	Diethylenglycol-dimethylether (1,0) Alkohol (0,15)	2,15	77

b) Additiv ist nach dem Reduktions-/Protonierungsschritt zugegeben worden, gefolgt von der weiteren Erhitzung des Reaktionsgemisches.

Tabelle 6

[0110] Variation von Bedingungen in dem Protonierungs-/Reduktionsschritt durch die Zugabe von Metallen, Hilfslösungsmitteln usw.; verwendeter Alkohol: 3-Methyl-3-pentanol (2).

				Protonierungs-/Reduktionsschritt				
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Additiv [a] [Äqu.]	2 [Äqu.]	Additiv [b] [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Ausbeute [%]
116	Toluol	0,4	4,15	---	2,0	Li (0,5) Alkohol (0,3)	2,15	53
117	Toluol	0,4	4,15	---	2,0	Li (0,3)	2,65	79
118	Toluol	0,4	4,1	---	2,1	$LiAlH_4$ (0,2)	2,0	68 [d]
119	Toluol	0,4	4,1	DME (1,0)	2,1	---	2,0	84
120	Toluol	0,4	4,1	---	2,1	Li (0,3) Alkohol (0,3)	2,0	67 [g]
121	Toluol	0,7	4,0 [c]	KOH (0,18)	2,0	---	2,0	81
122	Toluol	0,7	4,0 [c]	KO*t*Bu (0,1)	2,0	---	2,0	60
123	Mesitylen	0,4	4,1	---	2,1 [e]	---	2,0	66 [d]
124	Toluol	0,4	4,15	---	2,0	Diethylenglycol-dimethylether (2,0) Alkohol (0,15)	2,15	--- [f]
125	Toluol	0,4	4,15	---	2,15	LiCl (2,0) NaO*t*Bu (0,5)	2,15	--- [f]

a) Additiv ist vor dem Reduktions-/Protonierungsschritt zugegeben worden.
b) Additiv ist nach dem Reduktions-/Protonierungsschritt zugegeben worden, gefolgt von der weiteren Erhitzung des Reaktionsgemisches.

c) Metallierungsreaktion ist durch die Zugabe von 0,02 Äquiv. an Alkohol katalysiert worden.
d) Vor der Oxidationsreaktion ist der pH auf vier eingestellt worden.
e) Der Protonierungs-/Reduktionsschritt ist bei 150 °C durchgeführt worden.
f) Ausbeute nicht bestimmt.
g) Ausbeute vor reinem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid nach der Reinigung durch Flashchromatographie.

Tabelle 7

[0111] Variation von Bedingungen in dem Acylierungsschritt:
Alkohol 1: tert-Butanol;
Alkohol 2: 3-Methyl-3-pentanol.

					Acylierungsschritt		
Eintrag	Lösungs-mittel	Konz. [mol/kg]	Na [Äqu.]	Alkohol [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
126	Toluol	0,4	4,15	1 (2,15)	1,7	30 - 40	45
127	Toluol	0,4	4,15	1 (2,15) [a)]	2,0	20 - 25	77
128	Toluol	0,4	4,15	1 (2,15) [a)]	2,0	50 - 60	77
129	Toluol	0,4	4,15	1 (2,15) [a)]	2,3	30 - 40	73
130	Toluol	0,4	4,15	1 (2,15) [a)]	2,5	30 - 40	70
131	Toluol	0,7	4,15	2 (2,15) [a)]	2,2	30 - 40	75
132	Toluol	0,4	4,4	2 (2,05)	2,5 [b)]	30 - 40	74
133	Toluol	0,4	4,15	2 (2,15)	2,6 [b)c)]	30 - 40	87

a) 0,15 Äquiv. an Alkohol, zugegeben vor der Metallierung von $PhPCl_2$ mit Natriummetall.
b) Der pH ist vor der Oxidationsreaktion auf vier eingestellt worden.
c) Die Oxidation ist mit 1,5 Äquiv. der Peressigsäurelösung anstelle von 30%igem wässerigem H_2O_2 durchgeführt worden.

Tabelle 8

[0112] Variation von Bedingungen in dem Oxidationsschritt:
Alkohol 2: 3-Methyl-3-pentanol;
Konzentration: 0,4 mol/kg [mol $PhPCl_2$/Gesamtgewicht der Metallierungsreaktion] in Toluol.

					Oxidationsschritt		
Eintrag	Metall gesamt [Äqu.]	Alkohol 2 [Äqu.]	TMBCl [Äqu.]	pH	Oxidationsmittel [Äqu.]	pH	Ausbeute [%]
134	4,15	2,15	2,15	---	H_2O_2 (3,0)	---	80
140[a)]	4,1	2,1	2,0	---	H_2O_2 (1,1)	---	75
135	5,0	3,0	2,15	12	H_2O_2 (3,0)	4,5 - 5	21
136	4,65 [b)]	2,3	2,15	12	H_2O_2 (3,0)	4	53
137	4,5	2,1	2,15	8 - 10	H_2O_2 (3,0)	4	64
138	4,45 [c)]	2,0	2,65	3	H_2O_2 (2,0)	2,5 - 3	79 - 80
139	4,3	2,0	2,5	3	H_2O_2 (2,0)	3 - 3,5	79 - 83
141	4,15	2,15	2,15	3,5	CH_3CO_3H (1,5)	3	86
142	4,15	2,15	2,15 [d)]	2 - 2,5	H_2O_2 (1,5)	2,5 - 3	83
143	4,15	2,15	2,15	3	*t*-BuOOH (1,5)	4	75
144	4,4	2,05	2,5 [d)]	2	H_2O_2 (1,5)	2,5	74
145	4,15	2,15	2,6 [d)]	2	CH_3CO_3H (1,5)	2,5	87

a) Konz. = 0,7 mol/kg.
b) 4,15 Äqu. Na-Zugabe von 0,5 Äqu. Li nach dem Protonierungs-/Reduktionsschritt.
c) 4,15 Äqu. Na-Zugabe von 0,3 Äqu. Li nach dem Protonierungs-/Reduktionsschritt.
d) pH ist nach der Acylierungsreaktion auf den gegebenen Wert durch die Zugabe 1 M HCl-Lösung eingestellt worden.

Beispiel 2 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung von TMEDA und tert-Butanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin

[0113] Unter Ausschluß der Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (20,61 g, 0,896 mol) bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Toluol (870 g) und TMEDA (N,N,N',N'-Tetra-methylethylendiamin) (31,23 g, 0,268 mol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (40,10 g, 0,224 mol) tropfenweise über eine Stunde unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen unter Rückfluß für weitere 22 h führte zu einem gelben Niederschlag.

b) Protonierung/Reduktion

[0114] Die gelbe Suspension wurde tropfenweise mit tert-Butanol (33,20 g, 0,448 mol) über eine Stunde bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war.

c) Acylierung und Neutralisation von TMEDA

[0115] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (82,12 g, 0,450 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt. Konzentriertes H_2SO_4 (27,46 g, 0,270 mol) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur unter 40 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde bei Raumtemperatur für 10 min fortgesetzt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0116] Zu der resultierenden dünnen, hellgelben Suspension wurde tropfenweise 30%iges Wasserstoffperoxid (76,16 g, 0,672 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 40 bis 50 °C gehalten wur-

de. Das Rühren wurde für 1 bis 2 h bei 40 bis 50 °C fortgesetzt. Die hellgelbe Suspension wurde mit 250 g 5%igem wässerigem $NaHCO_3$ behandelt und dann für 5 min bei 40 bis 50 °C gerührt. Die Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (2 × 250 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol wurde Heptan (150 g) zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 60 g) gewaschen. 70,4 g (75 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 3 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an Natriumhydroxid während der Metallierung und tert-Butanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0117] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (21,85 g, 0,940 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (430 g) zusammen mit Natriumhydroxid (0,09 g) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (41,80 g, 0,224 mol) tropfenweise über 4 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für ca. 5 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0118] Die resultierende grüngraue Suspension wurde tropfenweise mit tert-Butanol (33,40 g, 0,448 mol) über 40 min bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. eine Stunde).

c) Acylierung

[0119] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (82,53 g, 0,448 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0120] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde tropfenweise 30%iges Wasserstoffperoxid (30,50 g, 0,268 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur zwischen 75 und 80 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 1 bis 2 h bei 80 °C fortgesetzt. Die hellgelbe Suspension wurde mit 150 g 1%igem wässerigem $NaHCO_3$ behandelt und dann für 15 min bei 65 bis 70 °C gerührt. Die zwei Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (3 × 80 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol wurde Heptan (150 g) zugegeben, das Gemisch auf 98 °C erhitzt, während 15 min gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 60 g) gewaschen. 73,8 g (78 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 4 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an 3-Methyl-3-pentanol während der Metallierung und 3-Methyl-3-pentanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0121] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (23,40 g, 1,008 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (280 g) zusammen mit 3-Methyl-3-pentanol (0,26 g) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (44,50 g, 0,246 mol) tropfenweise über 4,5 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für ca. 1 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0122] Die resultierende grüngraue Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (53,60 g, 0,514

mol) über 40 min bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. eine Stunde).

c) Acylierung

[0123] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (91,62 g, 0,492 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0124] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde zunächst tropfenweise H_2O (125 g) bei Raumtemperatur während 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt, gefolgt von der Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid (30,62 g, 0,270 mol) bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 75 und 80 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 30 min bei 80 °C fortgesetzt, und die wässerige Phase bei 50 °C abgetrennt. Die hellgelbe Suspension wurde mit 77 g 1%igem wässerigem $NaHCO_3$ behandelt und dann für 5 min bei 40 bis 50 °C gerührt. Die zwei Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (3 × 36 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol und 3-Methyl-3-pentanol wurde Heptan (132 g) zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt, während 15 min gerührt, und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 25 g) gewaschen. 77,6 g (75,4 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 5 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an Kalium-tert-butoxid während der Metallierung und 3-Methyl-3-pentanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0125] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (22,66 g, 0,984 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (280 g) zusammen mit Kalium-tert-butoxid (2,77 g, 0,024 mol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (44,50 g, 0,246 mol) tropfenweise über 9 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 15 min fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0126] Die resultierende gelbe Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (51,29 g, 0,492 mol) über 1 h bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. eine Stunde).

c) Acylierung

[0127] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (91,62 g, 0,492 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0128] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde tropfenweise H_2O (125 g) bei Raumtemperatur während 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt, gefolgt von der Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid (30,62 g, 0,270 mol) bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 75 und 80 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 2 h bei 80 °C fortgesetzt, gefolgt von der Abtrennung der wässerigen Phase bei 50 °C. Die resultierende hellgelbe organische Phase wurde zusammen mit 77 g 1%igem wässerigem $NaHCO_3$ für 5 min bei 40 bis 50 °C gerührt. Die zwei Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (3 × 36 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol und 3-Methyl-3-pentanol wurde Heptan (132 g) zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt, während 15 min gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 25 g) gewaschen. 80,3 g (78 %) Bis(2,4,6-tri-methylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes

Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 6 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an Kalium-tert-butoxid während der Metallierung und 3-Methyl-3-pentanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 110 °C

[0129] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurde Kalium-tert-butoxid (2,84 g, 24,6 mmol) kurz zusammen mit Toluol (280 g) bei Raumtemperatur gerührt. Das Rühren wurde gestoppt, und kleine Natriumklumpen (23,51 g, 1,021 mol) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 105 °C ohne Rühren erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis das gesamte Natrium geschmolzen war. Kräftiges Rühren wurde dann begonnen und fortgesetzt, bis sich eine feine Natriumsuspension bildete. P,P-Dichlorphenylphosphin (44,47 g, 0,246 mol) wurde tropfenweise zu der Suspension über 9 h bei 110 °C unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde für 15 min fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorhenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0130] Die resultierende gelbe Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (55,14 g, 0,529 mol) über 4 h bei 110 °C behandelt. Das Rühren wurde bei 110 °C fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. 15 min).

c) Acylierung

[0131] Zu der resultierenden hellgelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (91,7 g, 0,492 mol) über 3 h bei einer Temperatur von 35 bis 37 °C zugegeben. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0132] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde tropfenweise H_2O (155 g) bei 35 bis 37 °C während 30 min zugegeben. Die wässerige Phase wurde dann von dem Reaktionsgemisch abgetrennt, gefolgt von der Behandlung mit einer zusätzlichen Menge an H_2O (45 g). Nach dem Rühren für 5 min bei 35 bis 37 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt, gefolgt von der Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid (27,86 g, 0,246 mol) während 2 h bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 78 und 82 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 2 h bei 78 bis 82 °C fortgesetzt, gefolgt von der Abtrennung der wässerigen Phase bei 65 bis 70 °C. Die resultierende hellgelbe organische Phase wurde mit Wasser (3 × 36 g) bei 65 bis 70 °C gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol und 3-Methyl-3-pentanol wurde Heptan (100 g) unter Rühren während einer Stunde bei 78 bis 82 °C zugegeben, und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur unter Rühren abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 25 g) gewaschen. 80 g (78 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 7 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an Kaliumhydroxid zusammen mit 3-Methyl-3-pentanol während der Metallierung und 3-Methyl-3-pentanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0133] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (22,85 g, 0,984 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (280 g) zusammen mit Kaliumhydroxid (1,61 g, 24,6 mmol) und 3-Methyl-3-pentanol (2,54 g, 24,6 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (44,93 g, 0,246 mol) tropfenweise über 2 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 1 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0134] Die resultierende orange Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (50,78 g, 0,492

mol) über 1 h bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. eine Stunde).

c) Acylierung

[0135] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (91,62 g, 0,492 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0136] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde tropfenweise H_2O (125 g) bei Raumtemperatur während 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30%igem Wasserstoffperoxid (41,83 g, 0,369 mol) bei einer solchen Rate behandelt, daß die Temperatur zwischen 40 und 50 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 1 h bei 70 °C fortgesetzt und die wässerige Phase bei Raumtemperatur abgetrennt. Die resultierende hellgelbe Suspension wurde mit 150 ml 5%igem wässerigem $NaHCO_3$ und zweimal mit 100 ml H_2O gewaschen. Die vereinigten wässerigen Phasen wurden mit Toluol (100 ml) extrahiert. Das Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4, die Eindampfung von Toluol und 3-Methyl-3-pentanol stellte einen gelben Feststoff (98,0 g) bereit. Heptan (132 g) wurde zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt, während 15 min gerührt, und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 40 g) gewaschen. 79,3 g (77 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 8 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an Kalium während der Metallierung und 3-Methyl-3-pentanol als Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0137] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (22,60 g, 0,984 mol) und Kaliumklumpen (0,96 g, 24,6 mmol) bei Raumtemperatur in Toluol (280 g) zusammen mit 3-Methyl-3-pentanol (0,25 g, 2,46 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natrium/Kaliumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (44,50 g, 0,246 mol) tropfenweise über 4 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für ca. 2 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

[0138] Die Schritte b) bis d) sind wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt worden.

Beispiel 9 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid unter Teilentfernung von 3-Methyl-3-pentanol während des Acylierungsschrittes.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0139] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (22,99 g, 0,984 mol), die dreimal mit Toluol gewaschen wurden, bei Raumtemperatur in Toluol (280 g) zusammen mit Kalium-tert-butoxid (2,77 g, 0,024 mol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 100 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde, P,P-Dichlorphenylphosphin (44,50 g, 0,246 mol) tropfenweise über 3 bis 4 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 1 h 15 min fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0140] Die resultierende gelbe Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (51,29 g, 0,492 mol) über 1 h 15 min bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (1 h 30 min). Die resultierende dünne, gelbe Suspension wurde bei Raumtemperatur unter Argon über Nacht gehalten.

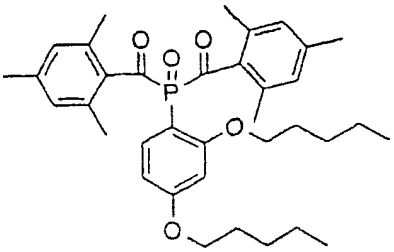
c) Acylierung

[0141] 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (45,81 g, 0,246 mol) wurde tropfenweise zu der gelben Suspension bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C (50 min) gehalten wurde. Die folgende Verfahrensweise wurde nun fünfmal wiederholt: a) Zugabe von Toluol, b) Destillation eines Gemisches aus Toluol/3-Methyl-3-pentanol aus dem Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck (280 mbar) bei 65 bis 75 °C (Gesamtmenge von zugegebenem Toluol: 830 ml; Gesamtmenge von entfernter Flüssigkeit: 830 ml). Ein weiters Äquivalent von 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (45,81 g, 0,246 mol) wurde nun tropfenweise zu der gelben Suspension bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C (2 h 20 min) gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für weitere 35 min bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0142] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde tropfenweise H_2O (125 g) bei Raumtemperatur während 5 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt, gefolgt von der Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid (41,9 g, 0,370 mol) bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 75 bis 80 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 1 h 15 min bei 70 °C fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde einmal mit 150 ml 5%igem $NaHCO_3$ und zweimal mit 150 ml Wasser extrahiert. Das Trocknen der organischen Schicht über Na_2SO_4 und die Eindampfung stellten ein gelbliches Öl (103 g) bereit. Das Rohmaterial wurde aus Heptan (132 ml) kristallisiert, wodurch 80,5 g (77 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid als hellgelbes Pulver bereitgestellt wurden.

Beispiel 10 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid.



Formel I'", R_1 = 2,4-Dipentoxyphenyl, R_2, R_2' = Mesityl;

a) Metallierung von P,P-Dichlor-2,4-dipentoxyphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0143] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (3,1 g, 135 mmol), die dreimal mit Toluol gewaschen wurden, bei Raumtemperatur in Toluol (130 ml) zusammen mit Kalium-tert-butoxid (0,39 g, 34,0 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 100 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlor-2,4-dipentoxyphenylphosphin (11,87 g, 34,0 mmol), gelöst in 20 ml Toluol, tropfenweise über 3 bis 4 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 17 h fortgesetzt.

b) Protonierung/Reduktion

[0144] Die resultierende dunkel-violette Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (6,91 g, 68 mmol) über eine Stunde bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (24 h).

c) Acylierung

[0145] Zu der resultierenden grauen/schwarzen Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (12,34 g, 68 mmol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für eine weitere Stunde bei 35 bis 37 °C gerührt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0146] Zu der resultierenden grün/schwarzen Suspension wurde tropfenweise H_2O (10 g) bei 50 °C innerhalb 5 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 bis 60 °C gehalten, gefolgt von der Zugabe von

30%igem Wasserstoffperoxid (5,73 g, 51 mmol) bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 50 und 60 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für eine Stunde bei 50 bis 60 °C fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde einmal mit 5%igem wässerigem $NaHCO_3$ und Wasser extrahiert. Das Trocken der organischen Phase über Na_2SO_4 und die Eindampfung stellten 24,0 g eines gelblichen Öls bereit. 1 g Rohmaterial wurde durch präparative Flüssigchromatographie (Heptan/Ethylacetat 60:40) gereinigt. Nach der Eindampfung wurden 230 mg Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphospinoxid als gelbes Öl erhalten. Die berechnete Gesamtausbeute des Titelprodukts betrug 28 %.

Beispiel 11

I) Herstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphan $(Php)_5$.

[0147] $(PhP)_5$ ist, wie in der Int. Patentanmeldung PCT/EP 03/50873 beschrieben, durch Suspendieren von Natriumstücken in einem Gemisch aus Toluol/TMEDA und Zugeben von P,P-Dichlorphenylphosphin hergestellt worden.

II) Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid aus Pentaphenylcyclopentaphosphan $(PhP)_5$ mit tert-Butanol als Protonenquelle.

a) Metallierung und Protonierung von Pentaphenylcyclopentaphosphan $(PhP)_5$

[0148] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurde $(PhP)_5$ (0,26 g, 0,48 mmol) in 30 ml trockenem Toluol gelöst. Natriumklumpen (0,11 g, 4,8 mmol) wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und das Gemisch bis zum Rückfluß erhitzt, wobei mit kräftigem Rühren begonnen wurde, sobald das Natrium geschmolzen war. Die resultierende Suspension wurde mit tert-Butanol (0,356 g, 4,8 mmol) bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte $(PhP)_5$ aufgebraucht war und sich $PhPH_2$ bildete. Die Acylierung und Oxidation ist, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt worden.

Beispiel 12

I) Herstellung von Dinatrium(diphenyldiphosphandiid) der Formel $[Na(dme)_3]^+[Na_5(P_2Ph_2)_3(dme)_3]^-$.

[0149] Dinatrium(diphenyldiphosphandiid) der Formel $[Na(dme)_3]^+[Na_5(P_2Ph_2)_3(dme)_3]^-$ ist, wie in der Int. Patentanmeldung PCT/EP 03/50873 beschrieben, durch Suspendieren von Natriumstücken in einem Gemisch aus Toluol/DME und Zugeben von P,P-Dichlorphenylphosphin hergestellt worden.

II) Acylierung von $[Na(dme)_3]^+[Na_5(P_2Ph_2)_3(dme)_3]^-$.

[0150] Kristallines $[Na(dme)_3]^+[Na_5(P_2Ph_2)_3(dme)_3]^-$ (3 g) wurde in Toluol (20 ml) suspendiert und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (1,5facher Überschuß) wurde zugegeben, so daß die Reaktionstemperatur nicht über 40 °C stieg. Die sofortige Ausfällung von NaCl wurde beobachtet. Die hellgelbgefärbte Lösung enthielt etwa 60 Mol-% acylierte Produkte und 40 Mol-% Cyclooligophosphane. Die Fraktion der acylierten Produkte bestand aus ungefähr 60 Mol-% $PhP(COMes)_2$, 30 Mol-% $Ph_2P_2(COMes)_2$ und 10 Mol-% der (E,Z)-Isomere von $(Ph\text{-}PC\text{-}Mes)^-$ in einem Molverhältnis von 2:1. Die Fraktion der Cyclophosphane bestand aus 85 Mol-% $(PhP)_5$ und 15 Mol-% $(PhP)_4$.

Beispiel 13 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid ohne eine Protonenquelle.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin

[0151] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (2,58 g, 112 mmol) bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Toluol (17,4 g) und TMEDA (N,N,N',N'-Tetra-methylethylendiamin) (1,62 g, 14,0 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde auf Rückfluß unter kräftigem Rühren erhitzt, beginnend, sobald das Natrium geschmolzen war. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde, P,P-Dichlorphenylphosphin (5 g, 28 mmol) tropfenweise über eine Stunde unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen unter Rückfluß für weitere 2,5 h führte zu einer grün/gelben Suspension.

b) Acylierung

[0152] Zu der resultierenden dünnen, grün/gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (10,2 g,

56 mmol) bei 0 bis 10 °C zugegeben. Das Gemisch wurde dann für weitere 1,5 Stunde bei 0 bis 10 °C gerührt.

c) Oxidation unter Verwendung von H_2O_2 bei 80 °C

[0153] 30%iges Wasserstoffperoxid (6,0 g, 53 mmol) wurde tropfenweise zu der resultierenden Suspension bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt und das Rühren wurde für 1 bis 2 h fortgesetzt. Die hellgelbe Suspension wurde mit Wasser (2 × 50 g) gewaschen. Nach der Eindampfung von Toluol wurde Heptan (35 g) zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde gesammelt und mit Heptan (2 × 15 g) gewaschen. 3,75 g (32 %) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphanoxid wurden als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 130 bis 131 °C erhalten.

Beispiel 14 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, ausgehend von P,P-Dichlorphenylphosphinoxid.

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphinoxid

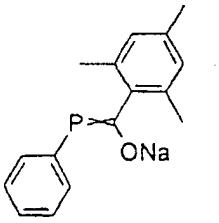
[0154] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (2,3 g, 0,10 mol) bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Xylol (50 ml) und TMEDA (N,N,N',N'-Tetra-methylethylendiamin) (1,47 g, 12,5 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis auf 105 bis 110 °C erhitzt, wobei mit kräftigem Rühren begonnen wurde, sobald das Natrium geschmolzen war. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphinoxid (4,87 g, 25,0 mmol) tropfenweise über 10 min unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen unter Rückfluß für weitere 23 h führte zu einem gelben Niederschlag.

b) Acylierung

[0155] Zu der resultierenden gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (9,13 g, 50 mmol) bei 5 °C über 20 min zugegeben. Das Gemisch wurde dann für weitere 2 h bei 30 °C gerührt.

[0156] c) Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ist, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt worden.

Beispiel 15 Herstellung von (E,Z)-Natrium-phenylphospha-2,4,6-trimethylbenzoylenolat.



(*E,Z*)-Phosphaenolat

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0157] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (6,78 g, 0,295 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (100 ml) zusammen mit Kalium-tert-butoxid (827 mg, 7,37 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (13,2 g, 73,7 mmol) während 2 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Während der Zugabe veränderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von gelb zu orange zu hellgelb und dann zu grau. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 6 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

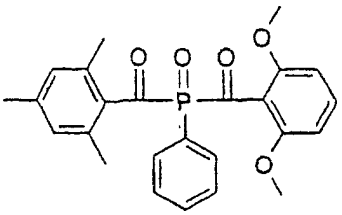
[0158] Die resultierende grün-gelbe Suspension wurde tropfenweise mit tert-Butanol (14 ml) in Toluol (10 ml) über 3 h bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß für 2 h fortgesetzt.

c) Acylierung

[0159] Zu der resultierenden hellgelben Suspension wurde tropfenweise 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (12,11 g, 66,3 mmol, 0,9 Äqu.) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Suspension wurde filtriert, mit Toluol (10 ml) ge-

waschen, und das Volumen des Filtrats auf die Hälfte durch Lösungsmitteleindampfung reduziert. Ein hellgelber Feststoff fiel über Nacht bei –18 °C aus. Der Feststoff wurde abgetrennt, mit Hexan (20 ml) gewaschen und dann unter Hochvakuum für 12 h getrocknet, wodurch 9,13 g Produkt erhalten wurden. Zusätzliche 3,72 g Produkt wurden aus dem Filtrat durch wiederholte Ausfällung isoliert. Gemäß ^{1}H-NMR bestand das Produkt aus einem Gemisch aus (Z)-Enolat/(E)-Enolat/tert-Butanol 2:1:2 (das (Z)-Enolat wurde vorläufig als Hauptisomer bezeichnet).
Smp. (Zers.) = 156 °C. ^{31}P-NMR(d_8-THF): δ = 79,9, 56,2* (* = Hauptsignal).
^{1}H-NMR (d_8-THF; * = geringeres Isomer, vorläufig als (E)-Enolat bezeichnet; ** = Signale, die tert-Butanol entsprechen): δ = 7,82 (m, 2H, C_{Ph}-H); 7,03 (m, 2H, C_{Ph}-H); 6,92 (m, 2H*, C_{Ph}-H); 6,89 (m, 2H*, C_{Ph}-H); 6,86 (m, 1H, C_{Ph}-H); 6,70 (m, 1H*, C_{Ph}-H); 6,67 (s, 2H, C_{Mes}-H); 6,58 (s, 2H*, C_{Mes}-H); 3,26 (s, 1H**, ^{t}BuOH); 2,42 (s, 6H, Mes o-CH_3); 2,21 (s, 6H*, Mes o-CH_3); 2,18 (s, 3H, Mes p-CH_3); 2,12 (s, 3H*, Mes p-CH_3); 1,14 (s, 9H**, ^{t}Bu CH_3).
^{13}C-NMR (d_8-THF): δ = 231,7 (d, PCO, J_{CP} = 53,8 Hz); 220,7 (d, PCO, J_{CP} = 68,2 Hz); 150,9 (d, Mes C^1, $^{2}J_{CP}$ = 54,3 Hz); 147,7 (d, Mes C^1, $^{2}J_{CP}$ = 47,6 Hz); 135,2 (d, J_{CP} = 4,7 Hz); 135,0 (d, J_{CP} = 1,1 Hz); 134,7 (d, J_{CP} = 1,6 Hz); 134,3 (d, Ph, J_{CP} = 13,6 Hz); 133,4 (d, Ph, J_{CP} = 13,8 Hz); 133,2 (d, J_{CP} = 2,5 Hz); 128,2 (s, Mes C^3); 128,1 (s, Mes C^3); 127,4 (d, Ph, J_{CP} = 4,8 Hz); 127,0 (d, J_{CP} = 5,1 Hz); 124,3 (d, J_{CP} = 1,2 Hz); 123,9 (d, J_{CP} = 0,4 Hz); 67,7 (s, ^{t}Bu); 31,8 (s, ^{t}Bu CH_3); 21,1 (s, Mes p-CH_3); 21,0 (s, Mes p-CH_3); 20,3 (s, Mes o-CH_3); 20,2 (s, Mes o-CH_3).

Beispiel 16 Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxybenzoyl-phenyl-phosphinoxid.



Formel I'", R_1 = Phenyl, R_2 = Mesityl, R_2' = 2,6-Dimethoxy;

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0160] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (6,28 g, 0,270 mol) bei Raumtemperatur in Toluol (150 ml) zusammen mit Kalium-tert-butoxid (782 mg, 6,76 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 98 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlorphenylphosphin (12,10 g, 67,6 mmol) tropfenweise über 2 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 3 h fortgesetzt, bis das gesamte P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt war (Prüfung durch ^{31}P-NMR).

b) Protonierung/Reduktion

[0161] Die resultierende gelbe Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (13,95 g, 135,2 mmol) über 35 min bei 98 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (ca. 1,5 h).

c) Acylierung

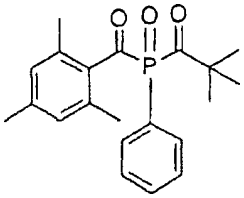
[0162] Zu der resultierenden dünnen, gelben Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (10,45 g, 56,1 mmol) in Toluol (20 ml) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 37 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann für 1 h 30 min bei 35 bis 37 °C gerührt. 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid (12,51 g, 56,1 mmol) in Toluol (20 ml) wurden bei Raumtemperatur innerhalb 10 min zugegeben und das Rühren wurde für 1 h 30 min fortgesetzt.

d) Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei Raumtemperatur

[0163] Zu der resultierenden dünnen, gelb-orangen Suspension wurde zunächst tropfenweise wässeriges 2 M HCl (7 ml) bei Raumtemperatur zugegeben. Danach wurde 30%iges Wasserstoffperoxid (76,16 g, 0,672 mol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur unter 35 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 2 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die hellgelbe Suspension wurde zunächst mit 42 g 5%igem wässeri-

gem $NaHCO_3$ und dann mit Wasser (2 × 60 ml) gewaschen, und die wässerigen Phasen wieder mit Toluol (60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und unter Vakuum konzentriert, wodurch ein gelber Feststoff bereitgestellt wurde. Die Kristallisierung (Hexan/Aceton 2:1) ergab 13,4 g (46 %) 2,4,6-Trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxybenzoyl-phenylphospinoxid als hellgelben Feststoff.
^{31}P-NMR (C_6D_6): δ = 4,6.
^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 8,45–8,51 (m, 2H); 7,15–7,20 (m, 3H), 7,02 (t, 1H), 6,66 (s, 2H); 6,14 (d, 2H); 3,18 (s, 6H); 2,44 (s, 6H); 2,09 (s, 3H).

Beispiel 17 Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-pivaloyl-phenylphosphinoxid.



Formel I'", R_1 = Phenyl, R_2 = Mesityl, R_2' = tert-Butyl;

a) Metallierung von P,P-Dichlorphenylphosphin

[0164] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumstücke (2,07 g, 90,3 mmol) bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Toluol (100 ml) und TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) (4 ml) suspendiert. Dieses Gemisch wurde unter Rückfluß und unter kräftigem Rühren erhitzt. P,P-Dichlorphenylphosphan (4,02 g, 22,4 mmol) wurde zugegeben und die Suspension wurde unter Rückfluß für 5 h erhitzt, bis sich ein gelber Niederschlag bildete.

b) Protonierung/Reduktion

[0165] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurde tert-Butanol (3,32 g, 44,8 mmol) bei 100 °C über eine Stunde zugegeben, was zur Auflösung des gelben Niederschlags führte. Die resultierende gelbe Suspension wurde weiter unter Rückfluß gerührt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war.

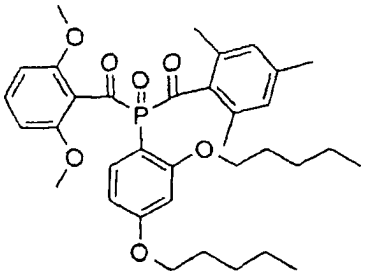
c) Acylierung und Neutralisation von TMEDA

[0166] Zu der gelben Suspension wurde tropfenweise unter Rühren 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (4,09 g, 22,4 mmol) in Toluol (15 ml) zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde bei Raumtemperatur gehalten. Das Gemisch wurde dann für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Pivaloylchlorid(2,2-dimethylpropionylchlorid) (2,71 g, 22,4 mmol) wurde tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Konzentrierte H_2SO_4 (1,48 ml, 26,7 mmol) wurde tropfenweise bei einer Temperatur unter 45 °C zugegeben.

d) Oxidation

[0167] Zu der resultierenden Suspension wurde 30%iges Wasserstoffperoxid (6,9 ml, 67,6 mmol) unter Rühren bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur nicht über 55 °C stieg. Das Rühren wurde bei 40 bis 50 °C für eine Stunde fortgesetzt, gefolgt von der Zugabe von Wasser (10 ml). Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser und mit 10%igem $NaHCO_3$ gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Die Eindampfung ergab ein gelbes Öl, das in 30 ml Petrolether (40/70)/Ethylacetat (9:1) aufgenommen wurde. Nach der Filtration wurde die Titelverbindung als gelber Feststoff (5,1 g, 64 %) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 112 °C erhalten.
^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 10,0 (t, $^{3}J_{PH}$ = 9,85 Hz).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,88 (m, 2H, Ph $H^{(2,6)}$); 7,53 (m, 1H, Ph $H^{(4)}$); 7,43 (m, 2H, Ph $H^{(3,5)}$); 6,78 (s, 2H, Mes H_{ar}); 2,24 (s, 3H, p-CH_3); 2,18 (s, 6H, o-CH_3); 1.27 (s, 9H, ^{t}Bu).

Beispiel 18 Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid.



Formel I'", R_1 = 2,4-Dipentoxyphenyl, R_2 = Mesityl; R_2' = 2,6-Dimethoxyphenyl

a) Metallierung von P,P-Dichlor-2,4-dipentoxyphenylphosphin in Toluol bei 98 bis 110 °C

[0168] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumklumpen (1,55 g, 67,6 mmol), die dreimal mit Toluol gewaschen wurden, bei Raumtemperatur in Toluol (70 ml) zusammen mit Kaliumhydroxid (pulverisiert) (0,1 g, 1,7 mmol) suspendiert. Dieses Gemisch wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei, sobald die Temperatur 100 °C erreichte, mit kräftigem Rühren begonnen wurde. Nach der Bildung einer feinen Natriumsuspension wurde P,P-Dichlor-2,4-dipentoxyphenylphosphin (6,6 g, 16,9 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, tropfenweise über 3 bis 4 h unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Erhitzen wurde unter Rückfluß für 1 h 40 min fortgesetzt.

b) Protonierung/Reduktion

[0169] Die resultierende dunkel-violette Suspension wurde tropfenweise mit 3-Methyl-3-pentanol (3,48 g, 33,8 mmol) über 40 min bei 95 bis 110 °C behandelt. Das Rühren wurde unter Rückfluß fortgesetzt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war (24 h).

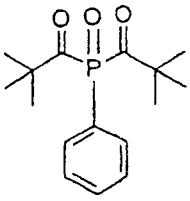
c) Acylierung

[0170] Zu der resultierenden grauen Suspension wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (1,59 g, 8,7 mmol) bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur bei 35 bis 40 °C gehalten wurde (^{31}P-NMR-Spektren zeigen kein Signal mehr für $PhPH_2$). Das Gemisch wurde dann für weitere 2 h 30 min bei 35 bis 40 °C gerührt. 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid [1,94 g, 8,7 mmol; gelöst in Toluol/Tetrahydrofuran (5 ml/1 ml)] wurde bei 35 bis 40 °C innerhalb 60 min zugegeben, und das Rühren wurde über Nacht bei 35 bis 40 °C fortgesetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde mit einer zusätzlichen Menge an 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid [3,77 g, 16,9 mmol; gelöst in Toluol/Tetrahydrofuran (5 ml/2 ml)] bei 35 bis 40 °C innerhalb 30 min behandelt. Das Rühren wurde für neun Stunden bei 35 bis 40 °C fortgesetzt.

d) Entfernung von Tetrahydrofuran – Oxidation unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 bei 40 bis 50 °C

[0171] Zu der resultierenden grauen Suspension wurden 50 ml Toluol zugegeben. Danach wurden 60 ml Lösungsmittel (Tetrahydrofuran/Toluol-Gemisch) durch Destillation (100 mbar/40 bis 50 °C) entfernt. Die grau/gelbe Suspension wurde mit einer kleinen Menge an Toluol (10 ml) verdünnt, und dann tropfenweise mit H_2O (5 ml) bei 50 bis 60 °C innerhalb 5 min behandelt. Das Rühren wurde für 10 min bei 50 bis 60 °C fortgesetzt, gefolgt von der Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid (2,87 g, 25,4 mmol) bei einer solchen Rate, daß die Temperatur zwischen 50 bis 60 °C gehalten wurde. Das Rühren wurde für 40 min bei 50 bis 60 °C fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, einmal mit 5%igem wässerigem $NaHCO_3$ und zweimal mit Wasser extrahiert. Das Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und die Eindampfung stellten 9,3 g eines gelblichen Öls bereit. Die weitere Reinigung durch präparative Flüssigchromatographie (Heptan/Ethylacetat 80:20) ergab 1,85 g (18 %) reines 2,4,6-Trimethylbenzoyl-2,6-dimethoxybenzoyl-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid als gelbes viskoses Öl.
^{31}P-NMR (C_6D_6): δ = 15,7.
^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 8,2–8,3 (dd, 1H); 7,03 (t, 1H); 6,7 (s, 2H); 6,5–6,6 (d, 1H); 6,4–6,5 (d, 1H); 6,1–6,2 (d, 2H); 3,6–3,8 (m, 4H); 3,28 (s, 6H); 2,62 (s, 6H); 2,12 (s, 3H); 1,6–1,9 (m, 4H); 1,2–1,5 (m, 8H); 0,9–1,0 (2 t, 6H).

Beispiel 19 Herstellung von Bis(pivaloyl)phenylphosphinoxid.



Formel I'", R_1 = Phenyl, R_2, R_2' = tert-Butyl;

a) Metallierung von Pentaphenylcyclopentaphosphan

[0172] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurden Natriumstücke (0,64 g, 30 mmol), $(PPh)_5$ (1,5 g, 13,88 mmol in bezug auf P) unter Rückfluß in einem Gemisch aus Toluol (50 ml) und aus TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) (2 ml) erhitzt, bis sich ein gelber Niederschlag bildete. $(PPh)_5$ ist, wie in der Int. Patentanmeldung PCT/EP 03/50873 beschrieben, durch Suspendieren von Natriumstücken in einem Gemisch aus Toluol/TMEDA und Zugeben von P,P-Dichlorphenylphosphan hergestellt worden.

b) Protonierung/Reduktion

[0173] Unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine Argonatmosphäre wurde tert-Butanol (2,3 g, 2,2 Äqu.) bei 100 °C über 30 min zugegeben, was zur Auflösung des gelben Niederschlags führte. Die resultierende gelbe Suspension wurde weiter unter Rückfluß gerührt, bis das gesamte Natrium aufgebraucht war.

c) Acylierung und Neutralisation von TMEDA

[0174] Pivaloylchlorid (3,68 g, 2,2 Äqu.) wurde tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde unter 70 °C gehalten. Konzentrierte H_2SO_4 (0,9 ml) wurde tropfenweise bei einer Temp. unter 45 °C zugegeben.

d) Oxidation

[0175] 30%iges wässeriges Wasserstoffperoxid (4,3 ml, 42,1 mmol) wurde tropfenweise unter Rühren bei einer Temperatur unter 55 °C zugegeben. Das Rühren wurde bei 40 bis 50 °C für eine Stunde fortgesetzt, gefolgt von der Zugabe von Wasser (10 ml). Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser und mit 10%igem $NaHCO_3$ gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Eindampfung und dem Waschen mit Hexan wurde die Titelverbindung als gelber Feststoff (1,84 g, 45 %) erhalten.
^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 16,2 (t, $^3J_{PH}$ = 10,8 Hz).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,80 (m, 2H, Ph $H^{(2,6)}$); 7,57 (m, 1H, Ph $H^{(4)}$); 7,48 (m, 2H, Ph $H^{(3,5)}$); 1,27 (s, 18H, CH_3).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 132,8 (d, $^4J_{CP}$ = 3,1 Hz, Ph C^4); 132,0 (d, $^2J_{CP}$ = 8,3 Hz, Ph $C^{2,6}$); 128,7 (d, $^3J_{CP}$ = 11,4 Hz, Ph $C^{3,5}$); 126,6 (d, $^1J_{CP}$ = 79,2 Hz, Ph C^1); 25,6 (s, CH_3).

Vergleichsbeispiel: Ethanol gegen tert-Butanol als Protonenquelle in dem Protonierungs-/Reduktionsschritt.

[0176] Schritt b) von Beispiel 2 ist unter Verwendung von zwei Äquivalenten (in bezug auf P) von Ethanol anstelle von tert-Butanol wiederholt worden. Gas entwickelte sich schwer. Die Selektivitätsdaten wurden durch ^{31}P-NMR erhalten. Die ^{31}P-NMR-Experimente wurden auf Bruker DPX-250 Spektrometern durchgeführt.

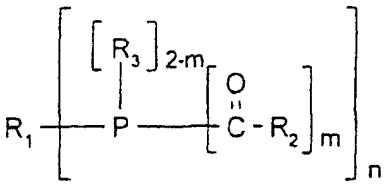
2 Äqu. (P) Na + 2 Äqu. *tert*-BuOH in Toluol/ TMEDA, nach 2,5 h Rückfluß: klare gelbe Lösung	2 Äqu. (P) Na + 2 Äqu. EtOH in Toluol/ TMEDA, nach 2,5 h Rückfluß: wolkige orangefarbene Lösung.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ =	^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ =
-71,55	-25,75 (s (br), $(PPh)_4^{2-}$);
(d, J_{PP} = 351,4 Hz, HPPhPPhNa);	AK2-spectra $(PPh)_3^{2-}$ (-44,04, -44,51,
-104,77	-46,74, -55,33, -57,85), -70,78 (d, J_{PP} =
(d, J_{PP} = 349,3 Hz, HPPhPPhNa);	343,3 Hz, HPPhPPhNa); -80,82 bis -89,27
-125,31 (s, $PhPH_2$).	(d (br), $(PPh)_4^{2-}$);
	-101,79 (d, J_{PP} = 342,2 Hz, HPPhPPhNa);
	-124,09 (s, PhPHNa), -125,31 (s, $PhPH_2$).

[0177] Die obigen ^{31}P-NMR-Daten zeigen deutlich, daß eine beträchtlich verbesserte Selektivität in Gegenwart von tert-Butanol erhalten wird.

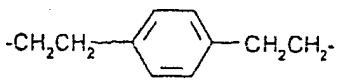
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphanen der Formel I



(I),

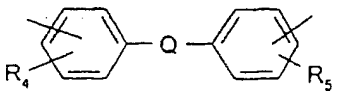
worin
n und m jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2 sind;
R_1, wenn n = 1,
C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; Phenyl-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder ein 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkylthio, C_1-C_8-Alkoxy und/oder -$N(R_8)_2$ substituiert sind;
R_1, wenn n = 2,
C_1-C_{18}-Alkylen, C_2-C_{18}-Alkylen ist, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; oder R_1 C_1-C_6-Alkylen ist, das durch C_1-C_4-Alkoxy, Phenyl, C_1-C_4-Alkyl-phenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkoxyphenyl substituiert ist; oder R_1 Phenylen oder Xylylen ist, wobei die Reste unsubstituiert oder durch ein bis drei C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert sind, oder R_1 eine -CH_2CH=$CHCH_2$-, -CH_2-C≡C-CH_2-,



,

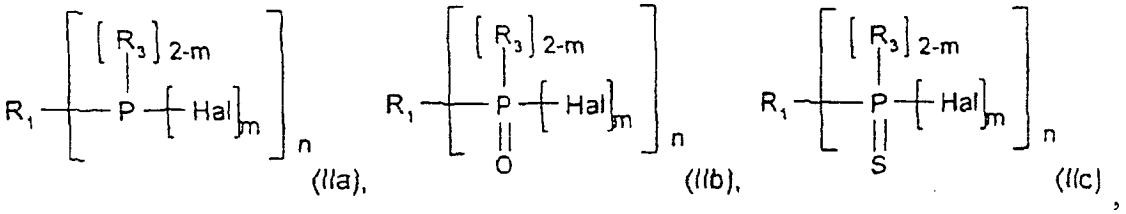


oder



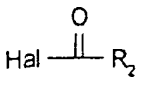
-Gruppe ist; R_2 C_1-C_{18}-Alkyl, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder ein 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy und/oder C_1-C_8-Alkylthio substituiert sind;
R_3 C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist

oder das durch -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CO-N(R_9)-, -N(R_9)-CO-, -N(R_9)-CO-N(R_9)-, -N(R_9)-COO- unterbrochen ist; C_1-C_{18}-Alkyl, substituiert durch -OR_{10}, -OCO-R_{10}, -COO-R_{10}, -N(R_9)-CO-R_{10}, -CO-N(R_9)-R_{10}, -C(R_{11})=C(R_{12})-CO-OR_{10} oder -C(R_{11})=C(R_{12})-Phenyl; C_2-C_{12}-Alkenyl oder C_2-C_{12}-Alkenyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder ein 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-enthaltender heterocyclischer Ring ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-enthaltende heterocyclische Ring unsubstituiert oder durch ein bis fünf Halogene, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkylthio-C_1-C_8-alkoxy und/oder -N(R_8)$_2$ substituiert sind; oder R_3 -CO-OR_9 oder -CO-N(R_9)$_2$ ist;
Q eine Einzelbindung, CR_6R_7, -O- oder -S- ist;
R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy sind;
R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl sind;
R_8 C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl ist, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist; oder -N(R_8)$_2$ einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Ring bildet;
R_9 Wasserstoff, C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl ist, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl unsubstituiert oder durch ein bis fünf C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind; oder -N(R_9)$_2$ einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Ring bildet;
R_{10} C_1-C_{18}-Alkyl, C_2-C_{18}-Alkyl, das durch ein oder mehrere nicht-aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_{18}-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl ist; wobei die Reste Phenyl-C_1-C_4-alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl unsubstituiert oder durch ein bis fünf C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind;
R_{11} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl ist;
R_{12} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl ist;
durch
(1) Umsetzen eines Phosphorhalogenids der Formel IIa oder eines Phosphorhalogenidoxids der Formel IIb oder eines Phosphorhalogenidsulfids der Formel IIc



(IIa), (IIb), (IIc),

worin R_1, R_3, n und m die oben angegebene Bedeutung haben, und Hal F, Cl, Br oder I ist;
mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel (Metallierung) in Gegenwart einer Protonenquelle (Reduktion);
(2) anschließende Umsetzung mit m Säurehalogeniden der Formel III



(III),

worin R_2, Hal und m die oben angegebene Bedeutung haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (1) die Metallierung durch Umsetzen einer Verbindung der Formel IIa, IIb oder IIc mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, wodurch ein metallisiertes Phosphanid der Formel V

R_1-P(Me)-P(Me)-R_1 (V)

zusammen mit cyclischen Phosphanen $(R_1P)_n$, n ≥ 3, als Zwischenprodukte gebildet wird,
worin Me Lithium, Natrium oder Kalium oder Magnesium in Kombination mit Lithium ist, und R_1 wie in Anspruch 1 definiert ist; und
worin die Reduktion durch Umsetzen des Zwischenproduktes V und/oder $(R_1P)_n$, n ≥ 3, mit einer Protonenquelle durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin
das Alkalimetall Natrium ist;
die Protonenquelle aus sterisch gehinderten Alkoholen, Trialkylaminhydrohalogenen, Bisarylaminen, Malononitril, Malonsäureestern, Amidinhydrohalogen und Carbonsäuren ausgewählt ist;

das Lösungsmittel Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Diphenylethan, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Isopropylbenzol (Cumol) und Gemische davon ist; und
die Reaktionstemperatur von Schritt (1) in dem Bereich von –20 °C bis +160 °C liegt.

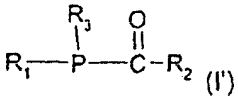
4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der sterisch gehinderte Alkohol aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus sekundären oder tertiären C_3-C_{18}-Alkoholen, bevorzugt aus t-Butanol, tert-Amyl-akohol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Triphenylmethanol, 3,7-Dimethyl-3-octanol, 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol, 2-Methyl-4-phenyl-2-butanol, Fenchol, 2,4-Dimethyl-3-pentanol, 1-Dimethylamino-2-propanol oder Hexylenglykol.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Metallierung in Gegenwart von katalytischen Mengen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder von Na-, K- oder Li-Alkoholaten oder von Alkoholen, bevorzugt sterisch gehinderten Alkoholaten oder Alkoholen, durchgeführt wird.

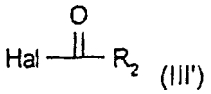
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Metallierungs- und Reduktionsschritt in Gegenwart eines Aktivators durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der Aktivator ein Amin ist, ausgewählt aus Triethylamin, Tributylamin, Piperidin, Morpholin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin oder einem Polyamin, wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA).

8. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Monoacylphosphanen der Formel I'

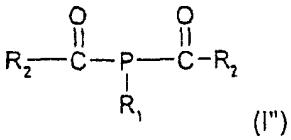

(I')

durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II' R_1-$P(Hal)_2$(II') mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III'


(III')

gefolgt von der Umsetzung mit einer elektrophilen Verbindung R_3-Hal oder umgekehrt, worin R_1, R_2 und R_3 und Hal wie in Anspruch 1 definiert sind.

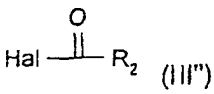
9. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von symmetrischen Bisacylphosphanen der Formel I" (Verbindungen der Formel I mit n = 1 und m = 2)


(I")

durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II"

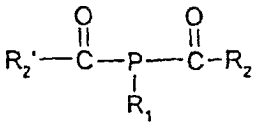
R_1-$P(Hal)_2$ (II")

mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III"


(III"),

worin R_1 und R_2 und Hal wie in Anspruch 1 definiert sind.

10. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von unsymmetrischen Bisacylphosphanen der Formel I'"

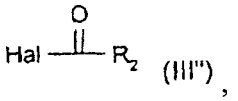


(I''')

durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II"

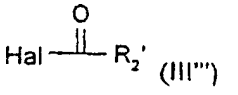
R_1-P(Hal)$_2$ (II")

mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III"



(III"),

(3) anschließende Umsetzung mit einem zweiten Säurehalogenid III'''

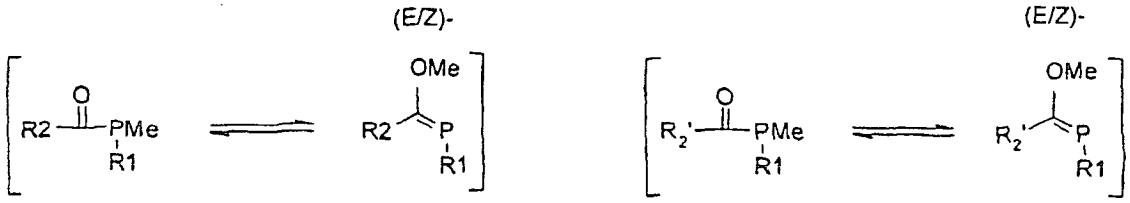


(III'''),

worin
R_1 wie in Anspruch 1 definiert ist, und
R_2 und R_2' unabhängig voneinander wie in Anspruch 1 unter R_2 definiert sind, mit der Maßgabe, daß R_2 nicht gleich R_2' ist,
Hal wie in Anspruch 1 definiert ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Schritt (1) durch Umsetzen von Diphosphanen der Formel $(R_1)_2$-P-P$(R_1)_2$- oder Polyphosphanen der Formel $[R_1P]_n$, worin R_1 wie oben definiert ist und n ≥ 3 ist, mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle durchgeführt wird; gefolgt von der Umsetzung mit Säurehalogeniden (III, III', III", III''') und/oder durch Umsetzung mit elekrophilen Verbindungen R_3-Hal.

12. Verfahren zur Herstellung von monoacylierten Phosphanen der Formel VI und VI'

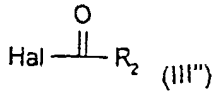


VI VI'

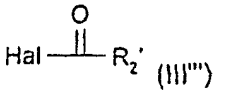
durch
(1) Umsetzen organischer Phosphorhalogenide der Formel II"

R_1-P(Hal)$_2$ (II")

mit einem Alkalimetall in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Protonenquelle;
(2) anschließende Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel III" oder III'''



(III")

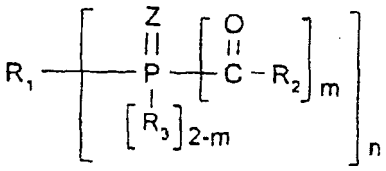


(III'''),

worin R_1,R_2 wie in Anspruch 1 definiert sind, R_2' wie in Anspruch 10 definiert ist und Me Li, Na, K oder Mg in

Kombination mit Li ist.

13. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphanoxiden und Acylphosphansulfiden der Formel IV



(IV),

worin
R_1, R_2, R_3, n und m wie in Anspruch 1 definiert sind, und Z O oder S ist,
durch Oxidation oder Reaktion mit Schwefel des Acylphosphans der Formel I, I', I'' oder I''', wie in den Ansprüchen 1, 8, 9 und 10 definiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen