(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4224209号
(P4224209)
(45)発行日　平成21年2月12日(2009.2.12)　(24)登録日　平成20年11月28日(2008.11.28)

(51)Int.Cl.　　F I
C07F 9/30 (2006.01)　　C07F 9/30
C07F 9/48 (2006.01)　　C07F 9/48

請求項の数 13　(全 8 頁)

(21)出願番号	特願2000-523218 (P2000-523218)
(86)(22)出願日	平成10年11月17日 (1998.11.17)
(65)公表番号	特表2001-525326 (P2001-525326A)
(43)公表日	平成13年12月11日 (2001.12.11)
(86)国際出願番号	PCT/EP1998/007363
(87)国際公開番号	WO1999/028326
(87)国際公開日	平成11年6月10日 (1999.6.10)
審査請求日	平成17年9月28日 (2005.9.28)
(31)優先権主張番号	197 52 736.1
(32)優先日	平成9年11月28日 (1997.11.28)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	198 51 730.0
(32)優先日	平成10年11月10日 (1998.11.10)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　597109656
クラリアント・プロドゥクテ・（ドイチュラント）・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２９フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、５０
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】元素状燐のアルキル化法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

元素状黄燐およびアルキルハロゲン化物からアルキル亜ホスホン酸およびジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属－および／またはアルカリ土類金属塩を製造する方法において、反応をアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属水酸化物またはそれの混合物の水溶液の存在下に行なうことを特徴とする、上記方法。

【請求項２】

反応をアルカリ金属－および／またはアルカリ土類金属水酸化物またはそれの混合物の水溶液と有機溶剤との二相系で実施する請求項１に記載の方法。

【請求項３】

アルキルハロゲン化物として塩化メチルまたは臭化メチルを使用する請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

有機溶剤として直鎖状のまたは枝分かれしたアルカン、アルキル置換された芳香族溶剤、水と混和しないかまたは部分的にしか混和しないアルコールまたはエーテルのそれぞれ単独かまたは相互の組合せを使用する請求項２又は３に記載の方法。

【請求項５】

有機溶剤としてトルエンを単独でまたはアルコールと組合せて使用する請求項２～４のいずれか一つに記載の方法。

【請求項６】

反応を相間移動触媒の存在下に実施する請求項１～５のいずれか一つに記載の方法。
【請求項７】
相間移動触媒がテトラアルキルホスホニウム－ハロゲン化物、トリフェニルアルキルホスホニウム－ハロゲン化物またはテトラオルガニルアンモニウム－ハロゲン化物である請求項６に記載の方法。
【請求項８】
反応温度が－２０～＋６０℃である請求項１～７のいずれか一つに記載の方法。
【請求項９】
反応温度が０～３０℃である請求項１～８のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１０】
反応を０～１０ｂａｒの圧力で実施する請求項１～９のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１１】
黄燐を溶剤または溶剤混合物に懸濁させ、次いでアルキルハロゲン化物および式
ＭＯＨ　または　Ｍ’（ＯＨ）$_2$
［式中、Ｍはアルカリ金属であり、Ｍ’はアルカリ土類金属である］
で表される化合物またはそれらの混合物と反応させる請求項１～１０のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１２】
黄燐およびアルキルハロゲン化物を互いに１：１～１：３のモル比で反応させ、その際に黄燐と式ＭＯＨまたはＭ’（ＯＨ）$_2$ の化合物とのモル比が１：１～１：５である請求項１～１１のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１３】
反応後に得られる二相系を分離しそして後処理する請求項１～１２のいずれか一つに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、元素状黄燐およびアルキルハロゲン化物からアルキル亜ホスホン酸およびジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属－および／またはアルカリ土類金属塩を製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
有機燐化合物は工業的な重要性がますます増加している。これらは主として除草剤の製造にまたは除草剤自身として、抽出剤としておよび防炎剤として使用される。原料としては、黄燐から製造しなければならないＰＨ$_3$ およびハロゲン化燐を使用するのが有利である。
【０００３】
従来には、有機燐化合物が１つ以上の燐－炭素結合を持つ有機燐化合物が簡単な原料から製造できる二三の方法しか知られていない。
【０００４】
赤燐を超塩基性媒体のジメチルスルホキシド／水酸化カリウム（ＤＭＳＯ／ＫＯＨ）中でアルキル化剤としてのアセチレンまたはオレフィンと反応させること（Trofimov等、“Phosphorus, Sulfur and Silicon(燐、硫黄および珪素)"、55、271 、1991）で、有利にもトリオガニルホスフィン類およびトリオルガニルホスフィンオキシドが得られる。
【０００５】
赤燐をアクリロニトリルでアルキル化することで、上述の条件のもとで反応混合物の超音波処理で主として第二ホスフィンオキシドが得られる。１，１－ジフェニルエチレンを使用する場合には、第三ホスフィンオキシド（３０％）、第二ホスフィンオキシド（１０％）およびホスフィン酸（３５％）が生じる［D.Semenzin等、“Tetrahedron Letters 35"、3297、1994］。

【０００６】
元素状燐をその赤色変態の状態で、水酸化カリウム、水、ジオキサンおよび相転移触媒の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させる試みもされている（Trofimov等、“Main Group Chem. News 4、18、1996“Phosphorus, Sulfur and Silicon" 、109/110 、601 、1996）。主生成物として第三ホスフィンオキシドが測定された（７５重量％までの臭化ベンジル、約６０～６５重量％の臭化ブチル）。副生成物としては第二ホスフィンオキシドおよびホスフィン酸エステルがそれぞれ１９％および６％生じるが、前者は還元剤としての亜鉛粉末の存在下でしか生じない。
【０００７】
しかしながら上述の方法は、最初に先ず赤燐または有機燐中間生成物を製造しなければならないという欠点を有している。この方法は工業的に非常に費用が掛かり、従って不経済でもあり、生じる生成物を厄介にもしばしば更に精製する必要がある。特定の化合物を正に高収率で製造しようとするのはしばしば特に困難である。
【０００８】
【発明が解決しようとする手段】
それ故に、直接的に元素状の黄燐から出発しそして、工業的に簡単に入手し得る別の原料を使用して、アルキル亜ホスホン酸およびジアルキルホスフィン酸の所望のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属塩をもたらす合成法が非常に有利である。
【０００９】
従って本発明の課題は、上述の欠点を回避し、そして所望の最終生成物を適当な量比で問題なく製造することができるアルキル亜ホスホン酸およびジアルキルホスフィン酸の所望のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属塩の製造方法を提供することである。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
この課題は、反応をアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属水酸化物またはそれの混合物の水溶液の存在下に行なうことを特徴とする、冒頭に記載の方法によって解決される。
【００１１】
反応をアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属水酸化物またはそれの混合物の水溶液と有機溶剤との二相系で実施するのが有利である。
【００１２】
アルキルハロゲン化物としては塩化メチルまたは臭化メチルを使用するのが特に有利である。
【００１３】
有機溶剤としては直鎖状のまたは枝分かれしたアルカン、アルキル置換された芳香族溶剤、水と混和しないかまたは部分的にしか混和しないアルコールまたはエーテルのそれぞれ単独かまたは相互の組合せを使用するのが有利である。
【００１４】
有機溶剤としてはトルエンを単独でまたはアルコールと組合せて使用するのが特に有利である。
【００１５】
反応は相間移動触媒の存在下に実施するのが有利である。
【００１６】
相間移動触媒はテトラアルキルホスホニウム－ハロゲン化物、トリフェニルアルキルホスホニウム－ハロゲン化物またはテトラオルガニルアンモニウム－ハロゲン化物であるのが有利である。
【００１７】
反応温度が－２０～＋６０℃であるのが有利である。
【００１８】
この温度は０～３０℃であるのが特に有利である。

【００１９】
この反応は０～１０ｂａｒの圧力で実施するのが有利である。
【００２０】
本発明の方法は、黄燐を溶剤または溶剤混合物に懸濁させ、次いでアルキルハロゲン化物および式
ＭＯＨ　または　Ｍ’（ＯＨ）$_2$
［式中、Ｍはアルカリ金属であり、Ｍ’はアルカリ土類金属である］
で表される化合物またはそれらの混合物と反応させて実施するのが有利である。
【００２１】
黄燐およびアルキルハロゲン化物を互いに１：１～１：３のモル比で反応させ、その際に黄燐と式ＭＯＨまたはＭ’（ＯＨ）$_2$ の化合物とのモル比が１：１～１：５であるのが有利である。
【００２２】
反応後に得られる二相系を分離しそして水性相を後処理するのが有利である。
【００２３】
本発明はまた、本発明に従って製造された、アルキル亜ホスホン酸およびジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属－および／またはアルカリ土類金属塩を防炎剤、抽出剤および植物保護剤の製造に用いることにも関する。
【００２４】
驚くべきことに本発明者は、元素状黄燐が本発明の方法に従って二相系（有機溶剤／アルカリ水酸化物水溶液）で場合によっては（相間移動）触媒の存在下に極めて穏やかな条件の下で反応させると、相応するアルキル亜ホスホン酸ＲＰ（：Ｏ）ＨＯＨの塩を主生成物として含有する生成物混合物が製造されることを見出した。別の工業的に有用な燐含有生成物としてはホスフィン酸および亜燐酸の塩がジアルキルホスフィン酸Ｒ$_2$ Ｐ（：Ｏ）ＯＨの同様に価値のある塩の他に認められる。
【００２５】
その他に少量のトリアルキルホスフィンオキシドＲ$_3$ Ｐ（：Ｏ）、ジアルキルホスフィンオキシドおよび未同定の燐化合物も生じ得る。これらは生成物混合物から通例の方法で除くことができる。副生成物として更に、反応混合物から容易に分離することができる水素も生じる。
【００２６】
驚くべきことにホスフィン（ＰＨ$_3$ ）もアルキルホスフィン類（ＲＰＨ$_2$ 、Ｒ$_2$ ＰＨ）も本発明の方法では多量に生じる。（有機相への僅かな量のアルコール類の添加の様な）適当な反応条件の選択によって、あらゆる未同定の燐含有副生成物の生成が低減され、三種類の主生成物、即ちアルキル亜ホスホン酸およびホスフィン酸および亜燐酸の塩にとって有利なことに、それは使用される黄燐の数モル％と驚く程少ない。
【００２７】
本発明の方法は、例えば溶剤を相間移動触媒と一緒に最初に導入しそして場合によっては黄燐の融点より上に加温し、次いで元素状（黄）燐を添加し、この混合物を激しい攪拌下に例えば－１０～＋３０℃の温度に冷却しそして次いでアルキルハロゲン化物を添加することによって実施することができる。
【００２８】
この反応はアルカリ水酸化物溶液の添加によって開始される。反応が完結した後で反応系を例えば水で希釈しそして次いで易揮発性成分（Ｈ$_2$ 、ＰＨ$_3$ 、ＲＰＨ$_2$ 、Ｒ$_2$ ＰＨおよび過剰のアルキルハロゲン化物等）を除く。
【００２９】
この後で、各相が分離される水性／有機性二相系が得られる。これらの相の内容物質を分析により測定する。
【００３０】
水性相は、純粋な酸、例えばアルキル亜ホスホン酸を得るために従来技術の公知の方法に

よって（例えばイオン交換または蒸留によって）後処理してもよい。

【００３１】

上述の反応では、その反応で生じるホスフィットを例えばＣａ（HPO_3）として分離するために、アルカリ金属－およびアルカリ土類金属水酸化物の混合物も有利に使用することができる。

【００３２】

反応成分は別の順序で一緒にしてもよい。例えばこれら反応成分を上に規定したモル比で反応器（耐圧管、耐圧反応器またはカスケード式反応器）中に連続的に導入し、０．５～２時間の滞留時間の後に反応器から再び流し出す。場合によって使用する相間移動触媒の主要量を未だ含有している、相分離後に得られる有機相は再循環するのが有利である。

【００３３】

【実施例】

実施例１：

５Ｌのステンレス鋼製耐圧式反応器に２Ｌのトルエンおよび２５ｇ（０．０５モル）のトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物を最初に導入し、約６０℃に加熱する。６２ｇ（２モル）の溶融黄燐をこの反応器に導入し、次いで激しい攪拌下に０℃に冷却する。１５１ｇ（３モル）の塩化メチルを次に凝縮させる。

【００３４】

０℃で６００ｇの５６％濃度ＫＯＨ（６モルのＫＯＨ）を１時間にわたって計量供給する。反応熱は反応器用ジャケットで冷却することによって除き、この添加時間の間に反応器中の温度を０～＋２℃に維持する。０℃で１時間の後反応時間の後に混合物を室温に加温し、そして全反応混合物を１Ｌの水で希釈する。

【００３５】

反応器を燃焼を経て放圧し、その際に生じる水素、過剰の塩化メチルおよび痕跡量のガス状ホスフィン（PH_3、$MePH_2$）が燃焼される。もはや黄燐を含有していない二種類の均一な液相が残留物として得られる。これらの相を分離しそして^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトロスコピーによって分析する。

	水性相（燐のモル％）
トリメチルホスフィンオキシド	２．３
ジメチルホスフィン酸カリウム塩	０．５
メチル亜ホスホン酸カリウム塩	６４．２
亜燐酸カリウム塩	１５．８
ホスフィン酸カリウム塩	１４．２
未同定物	３．１

実施例２：

実施例１を繰り返すが、反応温度は２５℃である。

【００３６】

分析：

	水性相（燐のモル%）
トリメチルホスフィンオキシド	２．５
ジメチルホスフィン酸カリウム塩	１８．０
メチル亜ホスホン酸カリウム塩	５４．４
亜燐酸カリウム塩	１３．３
ホスフィン酸カリウム塩	６．０
未同定物	５．７

実施例３：
２Ｌの攪拌機付フラスコに５００ｍＬのジエチレングリコールジエチルエーテル、１３ｇ（０．０２６モル）のトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物および９３ｇ（１モル）のｎ－ブチルクロライドを最初に導入する。この溶液に、１５０ｇの水に１５０ｇ（３．７５モル）のＮａＯＨを溶解した溶液を室温で計量供給する。

【００３７】

強力に攪拌した二相混合物に１時間の間に０℃で１５．５ｇ（０．５モル）の溶融した黄燐を滴加する。更に３時間の反応時間の後に両方の透明な相を分離しそして生じた反応生成物の特徴を^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトロスコピーによって測定する。

	水性相（燐のモル%）
ブチル亜ホスホン酸ナトリウム塩	４１
ホスフィン酸ナトリウム塩	３
亜燐酸ナトリウム塩	５６
未同定化合物	＜　０．５

実施例４

５Ｌのステンレス鋼製耐圧式反応器に１０００ｍＬのトルエンに２６．１ｇ（０．０５モル）のトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物を溶解した溶液を最初に導入し、約６０℃に予熱する。６２ｇ（２モル）の黄燐を添加した後に、激しい攪拌下に－１０℃に冷却し、２０２ｇ（４モル）の塩化メチルを次に凝縮させる。その後に２時間の間に４００ｇの５０重量%濃度苛性ソーダ水溶液を計量供給し、その際に温度を－１０℃に維持する。１時間の間に４００ｇの水を添加し、その後に更に１時間、後攪拌し、室温に加温しそして次いで反応器を燃焼を経て放圧する。二種類の均一な液相が得られる。これらを分離しそして分析する。

【００３８】

水性相（秤量重量：９２０ｇ）は６５．６モル%のメチル亜ホスホン酸、１４．９モル%の亜燐酸および１３．７モル%のホスフィン酸並びに２．８モル%のジメチルホスフィン酸をナトリウム塩の状態で含む。

【００３９】

実施例５

５Ｌのステンレス鋼製耐圧式反応器に１０００ｍＬのトルエンに２９ｇ（０．０５モル）のテトラオクチルホスホニウム臭化物を溶解した溶液を最初に導入し、約６０℃に予熱する。６２ｇ（２モル）の黄燐を添加した後に、激しい攪拌下に－１０℃に冷却し、２０２ｇ（４モル）の塩化メチルを次に凝縮させる。その後に２０℃に加温し、２時間の間に４００ｇの５０重量%濃度苛性ソーダ水溶液を計量供給し、その際に温度を２０℃に維持する。１時間の間に４００ｇの水を添加し、その後に更に１時間、後攪拌し、室温に加温

しそして次いで反応器を燃焼を経て放圧する。二種類の均一な液相が得られる。これらを分離しそして分析する。

【００４０】

水性相（秤量重量：９４０ｇ）は５１．２％のメチル亜ホスホン酸、２４．７モル％の亜燐酸および１８．５モル％のホスフィン酸並びに２．６モル％のジメチルホスフィン酸をナトリウム塩の状態で含む。

【００４１】

実施例１～５で製造した塩から公知の方法で各酸を例えばイオン交換によって製造する。

フロントページの続き

(72)発明者　ヴェーファリング・ノルベルト
ドイツ連邦共和国、Ｄ－５０３５４　　ヒュルト、シェースベルクストラーセ、１３
(72)発明者　シュテルツァー・オトマル
ドイツ連邦共和国、Ｄ－４２３４９　　ヴッパータール、アウフ・デア・カンテ、６７
(72)発明者　コルベ・ギュンター
ドイツ連邦共和国、Ｄ－５０１６９　　ケルペン、ポストストラーセ、３３

審査官　関　美祝

(56)参考文献　特公昭４２－０１２８８７（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５８－２２２０９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０６２０９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F　9/30
C07F　9/48
C07F　9/52