

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07F 9/42

(45) 공고일자 1995년07월 10일
(11) 공고번호 특1995-0007336

(21) 출원번호	특1987-0009491	(65) 공개번호	특1988-0002787
(22) 출원일자	1987년08월29일	(43) 공개일자	1988년05월11일
(30) 우선권주장	P 36 29 578.7 1986년08월30일 독일(DE)		
(71) 출원인	헥스트 아크티엔게젤샤프트 하인리히 벡커 독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝 스트라세 45헥스트 아크티엔게젤샤프트 베른하르트 벡커 독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝 스트라세 45		
(72) 발명자	헤르베르트 지이겔 독일연방공화국 데-6238 호프하임 암 타우누스 암 알텐 비른바움 100아 에르빈 바이스 독일연방공화국 데-6238 호프하임 암 타우누스 보리더하이데 1 헤랄드 베르거 독일연방공화국 데-6233 켈크하임(타우누스) 요한-스트라우스-스트라세 45		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 박우근 (책자공보 제4035호)

(54) 비닐포스폰산 디클로라이드의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

비닐포스폰산 디클로라이드의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비닐포스폰산 디클로라이드의 제조방법에 관한 것이다. 이 화합물을 가수분해하면 방염제의 제조시 중요한 중간체이며 단독- 또는 중합체의 제조시 중요한 단량체인 비닐포스폰산이 수득된다. 이러한 중합체는 페인트, 플라스틱, 부식 억제제 및 피복제에 중요하다.

독일연방공화국 공개 공보 제 1,568,945호에는, 트리페닐포스핀의 존재하에 2-클로로에탄포스폰산 디클로라이드로부터 HCl을 제거함으로써 비닐포스폰산 디클로라이드를 제조할 수 있는 것이 기술되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제 4,213,922호에는 티오닐 클로라이드를 사용하여 비스-클로로에틸 2-클로로에탄

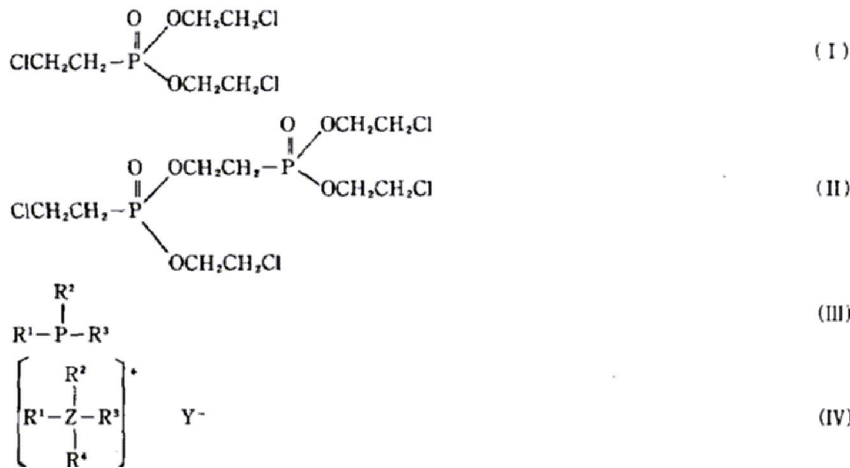
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \end{array}$$

포스포네이트 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 로부터 2-클로로에탄포스폰 디클로라이드를 제조할 수 있는 것이 기술되어 있다. 이 반응에서는, 3급 아민, N,N-이치환된 폼아미드 또는 N,N-이치환된 인산 트리아미드를 촉매로서 사용한다. 독일연방공화국 공개 공보 제 2,132,962호는 티오닐 클로라이드 대신에 포스겐을 사용하여 동일한 반응이 기술되어 있다. 이 반응에서는 3급 포스핀 및 4급 아모늄 또는 포스포늄 염을 특히 촉매로서 사용한다.

그러나, 비스-클로로에틸 2-클로로에탄포스포네이트로부터 비닐포스폰산 디클로라이드를 제조하는 방법은 상기한 어느 문헌에도 기술되어 있지 않다. 놀랍게도, 상기한 제조 방법은, 중간체로서 생성된 2-클로로에탄포스폰산 디클로라이드를 분리할 필요없이 3급 포스핀, 4급 아모늄 또는 포스포늄 염 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 할라이드 중 적어도 하나를 함유하는 촉매의 존재하에 60 내지 160°C의 온도에서 티오닐 클로라이드와 반응시킨 다음, 여전히 잔류할 수 있는 티오닐 클로라이드를 증류에 의해 제거하고, 잔류하는 혼합물을 140 내지 200°C로 가열시켜, 생성된 비닐포스폰산 디클로라이드를 증류에 의해 회수함을 특징으로 하여, 비닐포스폰산 디클로라이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이와 같이, 본 발명은 구조식(I) 또는 (II)의 2-클로로에탄포스포네이트 또는 이들 두 에스테르의 혼합물을, a) 일반식(III)의 3급 포스핀, b) 일반식(IV)의 4급 아모늄 또는 포스포늄 염 및 c) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 할라이드 중 적어도 하나를 함유하는 촉매의 존재하에 60 내지 160°C의 온도에서 티오닐 클로라이드와 반응시킨 다음, 여전히 잔류할 수 있는 티오닐 클로라이드를 증류에 의해 제거하고, 잔류하는 혼합물을 140 내지 200°C로 가열시켜, 생성된 비닐포스폰산 디클로라이드를 증류에 의해 회수함을 특징으로 하여, 비닐포스폰산 디클로라이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기식에서, R¹, R² 및 R³는 동일하거나 상이하며, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오 또는 C₁-C₄-디알킬아미노 라디칼에 의해 임의로 치환된 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₀ 알킬이거나, 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시 라디칼에 의해 임의로 치환된 페닐이고 ; Z는 N 또는 P이며 ; R⁴는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₀알킬이거나, 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시 라디칼에 의해 치환된 벤질이고 ; Y⁻는 강산의 음이온이다.

R¹, R² 및 R³는 바람직하게는 C₁-C₄라디칼(상술한 바와같이 임의로 치환됨) 또는 페닐 라디칼(상술한 바와같이 임의로 치환됨)이다. R⁴는 바람직하게는 C₁-C₄알킬 라디칼, 또는 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시 라디칼에 의해 치환된 벤질이다.

에스테르(들)와 티오닐 클로라이드의 반응은 60 내지 160°C, 바람직하게는 60 내지 140°C, 특히 바람직하게는 80 내지 130에서 수행한다.

사용된 티오닐 클로라이드 대 에스테르의 몰비는 2:1 내지 4:1, 바람직하게는 2.5:1 내지 3.5:1이다. 촉매의 양은 사용된 에스테르에 대하여 0.1 내지 10몰%, 바람직하게는 0.5 내지 2몰%이다.

특히 적합한 촉매는 트리페닐 포스핀, 트리스(4-플루오르페닐)포스핀, 트리스(4-톨릴)포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, (N,N-디에틸)아미노메틸디페닐포스핀, 트리-n-부틸 포스핀 및 비스(4-메톡시페닐)메틸 포스핀과 같은 3급 포스핀이며, 트리페닐 포스핀이 특히 적합하다.

4급 암모늄 또는 포스포늄 염의 일반식중 적합한 강산의 음이온 Y⁻는 예를들어, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, HSO₄ 및 PO₄이며, Y⁻는 다가 음이온일 수도 있다.

4급 암모늄 및 포스포늄 염 중에서도, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄수소 설페이트, 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드, 벤질트리메틸암모늄 브로마이드 및 벤질트리메틸암모늄 클로라이드와 같이 상전이 촉매 반응에 사용되는 것들이 촉매로서 특히 적합하다. 테트라부틸 암모늄 브로마이드 및 테트라부틸포스포늄 브로마이드가 특히 바람직하다.

알칼리금속 또는 알칼리 토금속 할라이드중에서도, 리튬브로마이드가 특히 촉매로서 적절하다.

비교적 불활성인 포스포네이트에 대하여 적절한 반응시간을 보장하기 위하여, 티오닐 클로라이드를 초기에 도입된 에스테르에 도입시키는 것이 바람직하다. 티오닐 클로라이드는 반응기의 저부에서 초기에 도입된 에스테르로 도입시키는 것이 특히 바람직하다. 생성된 반응 온도에서 증류에 의해 제거되고, 전환도가 증가되면서, 티오닐 클로라이드를 반응 용기 밖으로 이동시키는, 반응 도중 제거되는 디클로로에탄은 바람직하게는 응축되어 재순환된다. 이에 따른 미반응 티오닐 클로라이드에 의한 순환을 통해, 이들이 최적의 방법으로 사용된다.

반응은 불활성 용매의 존재하에서 수행할 수도 있다. 불활성 용매로는 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 탄화수소를 사용할 수 있다. 이 경우에도 반응은 80 내지 130에서 수행하는 것이 바람직하다.

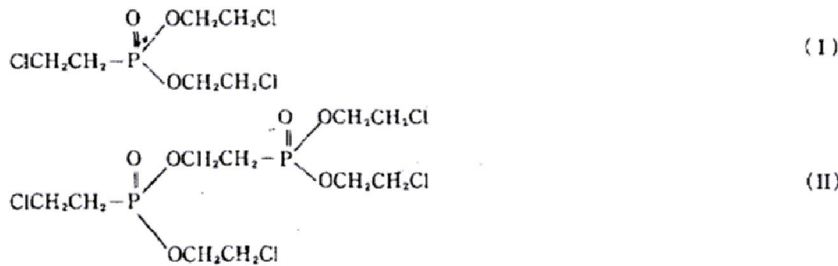
반응의 종결은 SO₂ 및 HCl의 방출이 중단됨에 의해 확인된다.

생성된 디클로로에탄 및, 경우에 따라, 미반응된 티오닐 클로라이드를 증류에 의해 계속해서 제거하며, 잔류 혼합물을 140 내지 200°C로 가열하여, 생성된 비닐포스포산 디클로라이드를 증류에 의해 제거한다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이다. 조비스-2-클로로에틸-2-클로로에탄포스포네이트[트리스-2-클로로에틸 포스파이트, P(OCH₂CH₂Cl)₃]를 140°C로 가열하여 아르부소브(Arbusov) 전위 반응(독일연방공화국 공개 공보 제 2,132,962호, Houben-Weyl, Volume XI/1 (1963), page 389)시킴으로써 수득]를 출발물질로서 사용한다. 조 에스테르의 약 55%가 구조식(1)의 비스-2-클로로에틸-2-클로로에탄 포스포네이트이고, 약 38%가 구조식(11)의 모노-2-클로로에틸모노(비스-2-클로로에틸-2-클로로에탄포스포네이트)2-클로로에탄 포스포네이트이다. 초기의 양 및 수

율은 순함량 93%에 관한 것이다.

[화학식 2]



[실시예 1]

500g의 조 비스-클로로에틸-2-클로로에탄 포스포네이트 및 497g(4.18몰)의 티오닐 클로라이드를 5g의 트리페닐 포스핀의 존재하에서 30분내에 115℃로 가열한다. 증류된 디클로로에탄과 티오닐 클로라이드를 수집기중에서 응축시키고, 반응기의 저부에서 딥 튜브를 통하여 반응 혼합물내로 7시간 동안 연속적으로 피드백시킨다. 휘발성 성분을 125℃에서 초기에는 대기압하에서, 이후에는 300mbar 하에서 증류시켜 제거한다. 347.8g의 증류물을 수득하며, 이중 81%는 디클로로에탄이고, 19%는 미반응 티오닐 클로라이드이다. HCl을 제거하기 위하여, 잔류하는 2-클로로에탄포스포산 디클로라이드를 120mbar 하에 140℃에서 5시간동안 가열한다. 이 과정에서 215.2g(이론치의 79%)의 비닐포스포산 디클로라이드(비점 : 88 내지 93)가 증류된다.

[실시예 2]

100g의 조 비스-클로로에틸-2-클로로에탄 포스포네이트 및 99.4g(0.835몰)의 티오닐 클로라이드를 1.0g(0.003몰)의 테트라부틸암모늄 브로마이드의 존재하에 125℃로 30분내에 가열한다. 증류된 티오닐 클로라이드와 디클로로에탄을 수집기중에서 응축시키고, 반응기의 저부에서 딥 튜브를 통하여 반응 혼합물내로 6시간 동안 연속적으로 피드백시킨다. 휘발성 성분을 128℃에서 초기에는 대기압하에서, 이후에는 100mbar 하에서 증류시켜 제거한다. 69.7g의 증류물을 수득하며, 이중 81%는 디클로로에탄이고, 19%는 미반응 티오닐 클로라이드이다. HCl을 제거하기 위하여, 잔류하는 2-클로로에탄포스포산 디클로라이드를 185℃로 가열하며, 이 과정에서 166 내지 167℃에서 1시간내에 비닐포스포산 디클로라이드 40.8g(0.28몰, 이론치의 76%)가 증류된다.

[실시예 3]

실시예 2와 유사한 방법으로, 1.0g(0.003몰)의 테트라부틸포스포늄 브로마이드의 존재하에 100g의 조 비스-클로로에틸-2-클로로에탄포스포네이트를 99.4g을 (0.835몰)의 티오닐 클로라이드와 127℃에서 반응시킨다. 68.7g의 초기 분획을 수득하며, 이중 86%는 디클로로에탄이고, 14%는 미반응된 티오닐 클로라이드이다. 잔류하는 조 2-클로로에탄포스포산 디클로라이드를 185℃로 가열하며, 이 과정에서 비닐포스포산 디클로라이드가 166 내지 167℃에서 증류되어 1시간내에 39.0g(0.27몰, 이론치의 73%)이 수득된다.

[실시예 4]

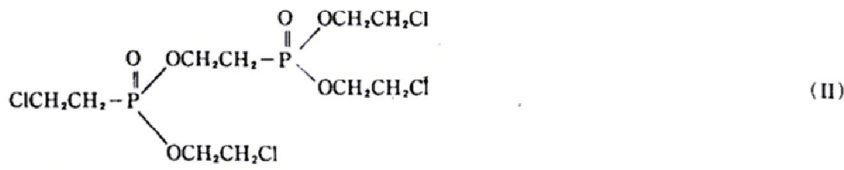
실시예 2와 유사한 방법으로, 150g의 조 비스-클로로에틸-2-클로로에탄포스포네이트를 2.0g을 (0.05몰)의 리튬 브로마이드의 존재하에 125℃에서 149.1g(1.25몰)의 티오닐 클로라이드와 반응시킨다. 109.8g의 초기 분획을 수득하며, 이중 86%는 디클로로에탄이고, 14%는 미반응된 티오닐 클로라이드이다. 잔류하는 조 2-클로로에탄포스포산 디클로라이드를 190℃로 가열하며, 이 과정에서 비닐포스포산 디클로라이드가 165 내지 167℃에서 증류되어 2시간내에 62.1g(0.43몰, 이론치의 77%)이 수득된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

구조식(1) 또는 (II)의 2-클로로에탄 포스포네이트 또는 이들 두 에스테르의 혼합물을, a) 일반식(III)의 3급 포스핀, b) 일반식(IV)의 4급 암모늄 또는 포스포늄염 및 c) 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 할라이드중 하나 이상을 함유하는 촉매의 존재하에 60 내지 160℃의 온도에서 티오닐 클로라이드와 반응시킨 다음, 여전히 잔류할 수 있는 티오닐 클로라이드를 증류에 의해 제거하고, 잔류하는 혼합물을 140 내지 200로 가열시켜, 생성된 비닐포스포산 디클로라이드를 증류에 의해 회수함을 특징으로 하여, 비닐 포

스폰산 디클로라이드를 제조하는 방법:



상기식에서, R¹, R² 및 R³는 동일하거나 상이하며, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄알킬티오 또는 C₁-C₄-디알킬아미노 라디칼에 의해 임의로 치환된 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₀알킬이거나, 할로겐 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시 라디칼에 의해 임의로 치환된 페닐이고 ; Z는 N 또는 P이며 ; R⁴는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₀알킬이거나 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시 라디칼에 의해 치환된 벤질이고 ; Y⁻는 강산의 음이온이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 에스테르(들)와 티오닐 클로라이드의 반응을 60 내지 140℃에서 수행하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에스테르(들)와 티오닐 클로라이드의 반응을 80 내지 130℃에서 수행하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 촉매가 트리페닐포스핀, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드 또는 리튬 브로마이드인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 에스테르(들)와 티오닐 클로라이드의 반응중에 증류 제거되는 디클로로에탄이 응축되어 재순환되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 티오닐 클로라이드를 초기에 도입시킨 에스테르로 도입시키는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 티오닐 클로라이드를 반응기의 저부에서 초기에 도입시킨 에스테르로 도입시키는 방법.