



モノアルキルホスフィンの高選択的合成

Highly Selective Synthesis of Monoalkylphosphine

田村 健*, 平川 英治, 龍谷 栄一
Ken TAMURA*, Eiji HIRAKAWA and Eiichi TATSUYA

相間移動触媒を用いてモノノルマルブチルホスフィンの選択的合成方法を調べた。実験の結果、反応温度、触媒の添加方法がモノノルマルブチルホスフィンの合成に影響を与える主要な要因であることがわかった。これらの要因に関して最適化をおこなった結果、モノノルマルブチルホスフィンを選択的かつ高収率で安定的に合成できることがわかった。この方法で合成したモノノルマルブチルホスフィンはさらに数工程を経て反応型難燃剤へと誘導されるが、本研究の結果、中間体のモノノルマルブチルホスフィンが選択的に合成可能となったため、従来品よりも安価に製造可能である。

1 緒 言

次亜リン酸ソーダ生産時に大量に副生するホスフィン (PH_3) を有効利用するため、有機部門は長年に渡り有機リン化合物の研究をおこなってきた。当社の有機リン化合物の製造ルートは、ホスフィンとオレフィンのラジカル付加反応によって P-C 化合物を得ることを特徴とする。この P-C 化合物はリン原子と炭素原子が直接結合していることから耐熱性、耐加水分解性に優れている。当社では、この特性を利用して難燃剤の研究開発を積極的におこなってきた。これまで開発された有機リン系難燃剤は、優れた難燃特性を有していたが、総合的なコストパフォーマンスの点から実用化できなかったものも少なくない。従って、その開発には難燃特性のみならず、経済性をも十分考慮することが重要である。

現在、難燃剤市場はダイオキシシに関する問題からノンハロゲンタイプの代替品を求めており、有機リン化合物として年間数十～数百トン単位の潜在需要が見込まれる¹⁾。そこで、本研究では目的の有機リン化合物に、反応型難燃剤として応用可能なモノノルマルブチルホスフィンを選択した。この化合物は、活性な P-H 結合を 2 つ持つため、ユーザーの望む官能基をもつ化合物 (アクリル酸、アリルアルコール等) を後に導入することで難燃剤に限定されず様々な製品への応用が可能となる。

モノノルマルブチルホスフィンの合成方法としてこれ

まで当社でおこなわれてきたホスフィンと 1-ブテンのラジカル付加反応を選択すると、反応の選択性が無いため、副生成物として二級、三級ホスフィンが生成してしまい目的の一級ホスフィンの収率が低下する。この欠点は、ホスフィンとオレフィンのモル比を調整しても完全には解決することができない²⁾。ところが、この問題は相間移動触媒を使用することによって解決できる。この反応では、選択的にモノノルマルブチルホスフィンが合成でき、二級、三級ホスフィンを副生しないことから、製品のコストダウンが可能である。

本研究は、相間移動触媒反応による選択的なモノノルマルブチルホスフィンの合成方法を検討し、工業的に安価な反応条件を探ることを目的とした。

2 結果および考察

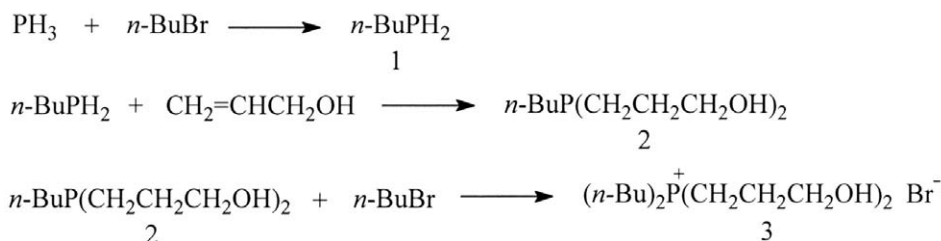
2.1 直交配列表を活用したモノノルマルブチルホスフィン合成条件の検討

相間移動触媒存在下、ホスフィンとハロゲン化アルキルより第一級ホスフィンのみが合成できることを、1987 年にドイツのヘキスト社が特許出願している³⁾。ここでは、主にモノメチルホスフィンの合成が検討されており、ハロゲン化アルキルの変換率 98 %, 純度: モノメチルホスフィン 94 %, ジメチルホスフィン 5 % である。その他、モノノルマルブチルホスフィンの合成に関しても記

載されているが、収率 88 % であり、純度は特に記述されていない。

本研究の主たる目的は、選択的なモノノルマルブチルホスフィンの合成条件を確立することにあるが、同時に

ハロゲン化アルキルを基準とした収率が定量的な反応条件でなければならない。この理由は以下の Scheme 1 で明らかである。

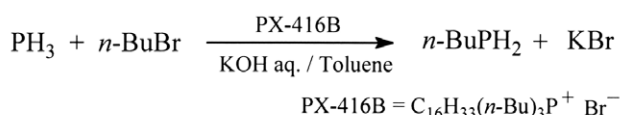


Scheme 1 Possible by-product(3) on the reaction of radical addition.

すなわち、モノブチルホスフィン(1)の応用である反応型難燃剤前駆体(2)の合成工程において、残存するノルマルブチルプロミドが副反応を起こしてホスホニウム塩(3)が生成する。難燃剤は安価なものでなければ市場での競争力はないため、蒸留などの通常使われる精製手段ですらなるべく避けなければならない。

予備実験において、Scheme 1 の 1 段目の反応では 1 級ホスフィン以外に 2, 3 級ホスフィンの生成は認められず、先に述べたモノメチルホスフィンの場合よりも選択性は高かった。そこで、本研究では、始めにこの反応が高収率的に進行する条件を探ることから開始した。

反応に影響を与える因子にホスフィンとノルマルブチルプロミドのモル比、反応温度、溶媒量、触媒量を選び、 L_8 の直交配列を組んで実験をおこなった。Scheme 2 に反応式、Table 1 に因子と水準の説明、Table 2 に直交配列表と実験結果を示す。ただし、表中および以降の実験番号はすべて時系列を示す実際のロット番号を表している。各因子に対する水準の設定は、工業的に安価な条件を検討できるようにした。なお、解析には反応液のガスクロマトグラフ法による分析によって得られたガスクロマトグラム上の 1 の相対面積比を特性値として使用した。解析結果の分散分析表を Table 3, 4 に示す。



Scheme 2 Preparation of mono n-butylphosphine using phase transfer catalyst.

Table 1 Explanation of factor and level.

Factor		Level	
A	Molar ratio	1	$\text{PH}_3 : n\text{-BuBr} = 2 : 1$
		2	$\text{PH}_3 : n\text{-BuBr} = 1.5 : 1$
B	Temperature	1	60 °C
		2	40 °C
C	Volume of solvent	1	25.1 ml
		2	12.5 ml
D	Concentration of catalyst	1	1 mol%
		2	0.5 mol%

Table 2 Combination of factor and level, and results of each experiment.

Ex. No.	Molar ratio	Temperature	Volume of solvent	Concentration of catalyst	Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)
99-BP-20	1	1	1	1	58.9 : 41.1
99-BP-11	1	1	2	2	85.1 : 14.9
99-BP-12	1	2	1	2	60.5 : 39.5
99-BP-21	1	2	2	1	62.4 : 7.6
99-BP-14	2	1	1	2	76.2 : 23.8
99-BP-15	2	1	2	1	84.1 : 15.9
99-BP-23	2	2	1	1	53.4 : 46.6
99-BP-17	2	2	2	2	52.7 : 47.3

Table 3 Analysis of variance (1).

Factor	<i>S</i>	ϕ	<i>V</i>
Molar ratio	0.0	1	0.0
Temperature	708.8	1	708.8
Molar ratio × Temperature	137.0	1	137.0
Volume of solvent	155.8	1	155.8
Molar ratio × Volume of solvent	54.6	1	54.6
Temperature × Volume of solvent	135.3	1	135.3
Concentration of catalyst	30.8	1	30.8
Sum	1222.2	7	1222.2

Table 4 Analysis of variance (2).

Factor	<i>S</i>	ϕ	<i>V</i>	<i>F</i> ₀
Temperature	708.8	1	24.9	24.9*
Molar ratio × Temperature	137.0	1	4.8	4.8
Volume of solvent	155.8	1	5.4	5.4
Temperature × Volume of solvent	135.3	1	4.7	4.7
<i>e</i>	85.4	3	28.4	
Sum	1222.3	7	68.2	

Table 5 Reaction conditions of Ex. No. 99-BP-26.

Temperature	60°C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuBr)	1.70 : 1.00
Alkali (to <i>n</i> -BuBr)	56% KOH, 3.00 eq.
Concentration of Catalyst (to <i>n</i> -BuBr)	PX-416B, 0.005 eq.
Appearance of catalyst	Solid
Concentration of <i>n</i> -BuBr (toluene solution)	3.51mol/l
Reaction time	20h45min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	100 : 0

Table 3 でモル比, モル比×溶媒量, 触媒量を誤差項に含める。

*F*₀ と *F* 分布の値 (*F*(1,3 ; 0.05) = 10.1) を比較すると, 温度のみが 24.9 となり 5 % の確率で有意となったので, 温度は 60 °C が必要であるとわかった。その他の要因に

ついては有意とならなかったため, モル比, 溶媒量, 触媒量は工業的に有利な水準 2 を選択して, Table 5 に示す反応条件で再度実験をおこなった。

Table 5 に反応条件と結果を示す。

反応液のガスクロマトグラフ法による分析では,

$n\text{-BuPH}_2 : n\text{-BuBr} = 100 : 0$ であった。また、反応液を ^{31}P NMRで分析したところ、モノノルマルブチルホスフィンのピークのみが現れた (-136.9 ppm , t, $J_{\text{P-H}} = 192\text{ Hz}$)。選択的にモノノルマルブチルホスフィンが生成したと考えられる。また、反応時間と反応系内圧の関係より、反応はおおよそ10時間で完了しており、残り10時間の熟成

期間でほぼ完結した。Fig. 1に反応系内圧と反応時間の関係を示す。この結果、Table 5の反応条件(99-BP-26)をモノノルマルブチルホスフィンが高収率的に得られる反応条件の基準とし、以下の各項でさらに工業的に安価な反応条件を調べた。

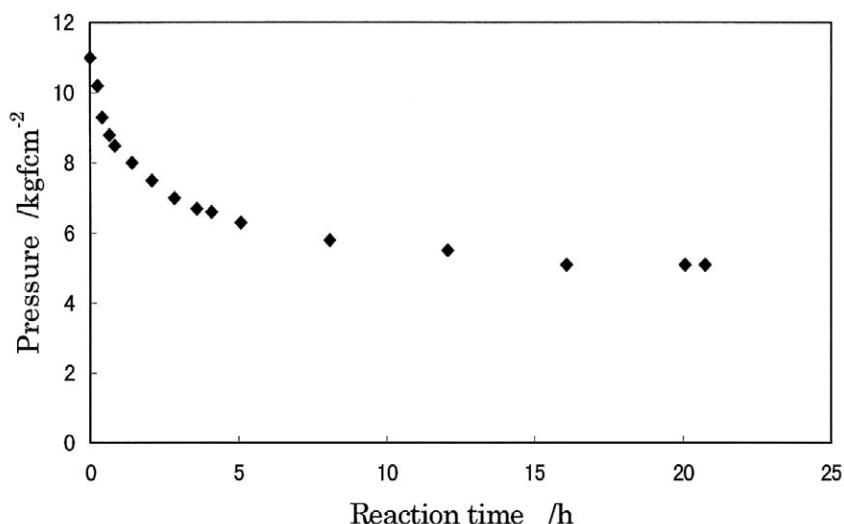


Fig. 1 Relationship between reaction time and pressure in the autoclave.

2.2 ハロゲン化アルキルの検討

ここでは、 $n\text{-BuBr}$ よりも安価な $n\text{-BuCl}$ への変更の可能性を検討した。Table 6に反応条件と結果を示す(表には主な反応条件の違いのみを載せる)。

反応液のガスクロマトグラフ法による分析の結果、モノノルマルブチルホスフィンのピークはほとんど認められなかった。オートクレーブの内圧にも変化はなかった。反応条件を多少変更しても反応しなかった。一般に、ハロゲン化アルキルの反応性の違いとして認められている様に、本反応においてもハロゲンの違いは大きいと考えられ、 $n\text{-BuCl}$ への変更はできないと判断した。

2.3 アルカリの条件検討

アルカリの条件検討は以下の項目についておこなった。

- ・KOHを安価なNaOHへ変更することは可能か。
- ・KOHの $n\text{-BuBr}$ に対する過剰率を3.00から2.00へ変更することは可能か。

Table 7, 8に反応条件と結果を示す(表には主な反応条件の違いのみを載せる)。

また、Fig. 2に対応する反応系内圧と反応時間の関係を示す。

実験99-BP-36より、アルカリとして56% KOHから56% NaOHへ変えただけで反応が大幅に抑制されることがわかった。これは実験99-BP-54において、反応条件を変更しても改善されなかった。従って、原因は明らかなでないが、NaOHはアルカリ成分として適当ではなかった。

Fig. 2において、56% KOH 3当量の場合(99-BP-50)と56% KOH 2当量の場合(99-BP-55)の比較をおこなった。2.1項の検討結果、基準としている実験条件99-BP-26はホスフィンの過剰率が1.70と少ない。そこで比較すべき99-BP-55とホスフィンと同じ過剰率であり、その他の条件は99-BP-26と同一の99-BP-50を比較対象とした。

その結果、56% KOH 3当量と56% KOH 2当量の間には違いが認められた。56% KOH 2当量の場合でも、反応初期においては56% KOH 3当量の場合に近い反応性を示していた。しかし、2時間程度経過した時点から反応性の違いが大きくなる。これは、反応進行と共にアルカリは消費されていくので、アルカリが不足し、反応が進行しなくなったものと考えられる。よって、56% KOHは3当量必要であることが分かる。

Table 6 Reaction conditions of experiment with exchanging *n*-BuBr for *n*-BuCl.

Reaction conditions	99-BP-2	99-BP-38
Temperature	60°C	90°C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuCl)	1.41 : 1.00	2.08 : 1.00
Reaction time	20h50min	15h45min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuCl)	1.1 : 98.9	0 : 100

Table 7 Reaction conditions of experiment with exchanging KOH for NaOH.

Reaction conditions	99-BP-36	99-BP-54
Temperature	60°C	60°C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuBr)	1.56 : 1.00	2.00 : 1.00
Alkali (to <i>n</i> -BuBr)	56% NaOH, 3.00 eq.	50% NaOH, 3.00 eq.
Reaction time	17h35min	21h0min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	27.1 : 72.9	22.3 : 77.6

Table 8 Reaction conditions of experiment with exchanging the excess of KOH.

Reaction conditions	99-BP-37	99-BP-55
Temperature	60°C	60°C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuBr)	1.52 : 1.00	2.08 : 1.00
Alkali (to <i>n</i> -BuBr)	56% KOH, 2.00 eq.	56% KOH, 2.00 eq.
Reaction time	18h15min	16h30min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	64.5 : 35.5	78.2 : 21.6

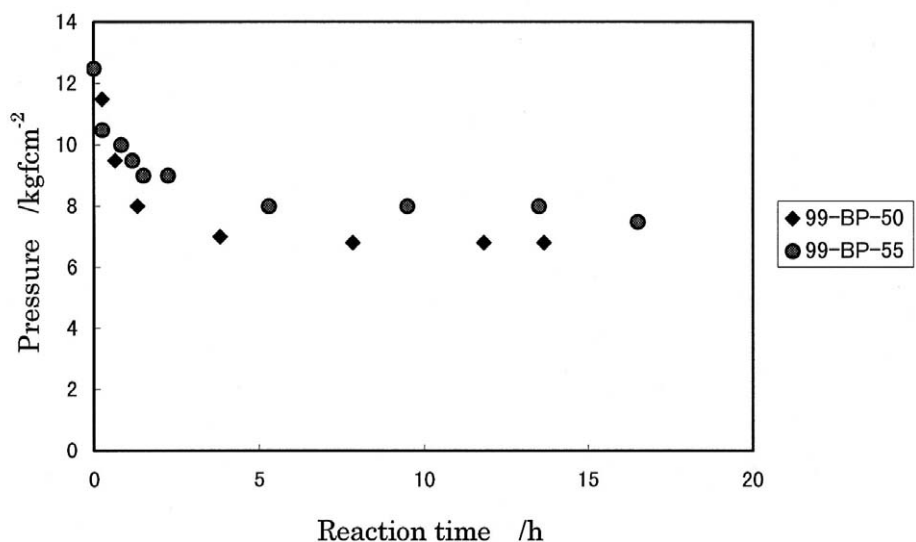


Fig. 2 Relationship between reaction time and pressure in the autoclave.

2.4 ホスフィンの過剰率の条件検討

ホスフィンのノルマルブチルプロミドに対する過剰率は、 L_8 実験の結果 (2.1 項) から 1.50 とした。しかし、

更に調べた結果、その他の条件は同じであるが PH_3 の過剰率のみ低い場合に収率の低い結果が現れた。Table 9, 10 に比較例を示す。

Table 9 Comparison of experiments with exchanging the excess of PH_3 (1).

Reaction conditions	99-BP-50	99-BP-60
Temperature	60°C	60°C
Molar ratio (PH_3 : n -BuBr)	2.03 : 1.00	1.50 : 1.00
Reaction time	14h0min	18h23min
Result (n -Bu PH_2 : n -BuBr)	100 : 0	72.1 : 27.7

Table 10 Comparison of experiments with exchanging the excess of PH_3 (2).

Reaction conditions	99-BP-66	99-BP-67
Temperature	80°C	80°C
Molar ratio (PH_3 : n -BuBr)	2.00 : 1.00	1.49 : 1.00
Reaction time	14h10min	15h20min
Result (n -Bu PH_2 : n -BuBr)	100 : 0	97.8 : 1.7

反応液のガスクロマトグラフ法による分析の結果、99-BP-66, 67 との差はわずかであるが反応性が低下している傾向が認められた。この差を有意と判断することは難しいが、99-BP-50, 60 でもホスフィンの過剰率を 1.5 にすると反応は完結しなかったことから、過剰率は 2.0 にしたほうが望ましい。

この結果は 2.1 項の結果に反するが、 L_8 実験のスケールが本項の実験よりも約 1/5 程度であったため、ホスフィンの仕込みの誤差が大きかったのではないかと推察される。また、この現象はヘンリーの法則から考えて合理的に説明できる。つまり、一定温度で液体に対する気体の溶解度は圧力に比例するので、ホスフィンの過剰率が大きい場合 (すなわち、反応系内圧が高い) ほど反応場である液体中に反応原料のホスフィンがより多く供給されたと考えられる。

以上の結果から、現時点ではホスフィンの過剰率は

2.0 に設定する。

2.5 触媒の検討

本項の検討は、相間移動触媒として用いたホスホニウム塩が高濃度アルカリ、加熱条件下での分解が考えられるために実施した。

一般に、相間移動触媒を用いる反応では、上記の理由から触媒の総量は他の触媒反応に比べて多い。しかし、触媒添加の条件を変えることで触媒量を減らすことが可能であると思われるので以下の実験をおこなった。

2.5.1 相間移動触媒 PX-416B の分解試験

Table 11 に反応条件を示す。ホスフィンを加えないこと以外は前項までの実験と同じ手順である。

反応後 10 分 (^{31}P NMR) と 4 時間 (GC, GC-MS, ^{31}P NMR) の分析データを以下の Table 12, 13 に示す。

Table 11 Reaction conditions of experiment with decomposition of catalyst.

Reaction conditions	99-BP-74
Temperature	80°C
Molar ratio (PH_3 : n -BuBr)	—
Alkali (to n -BuBr)	56% KOH, 3.00 eq.
Concentration of catalyst (to n -BuBr)	PX-416B, 0.01 eq.
Appearance of catalyst	Solid
Reaction time	4h0min

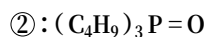
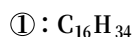
Table 12 Data on the analysis of GC after 4h later.

Name of compound	r.t. (min)	Relative ratio of area (%)
①	21.8	50
②	23.0	50

Table 13 Data on the analysis of ^{31}P NMR.

Temperature	Reaction time	Relative ratio of area (%)	
		PX-416B	PO-4 (②)
40°C	10min	87	13
	4h	trace	99 >
80°C	10min	71	29
	4h	trace	99 >

GC-MS (EI, POS) で成分①, ②を分析したところ下記の化合物であると同定した。



^{31}P NMR 分析では, PX-416B と PO-4 (②) の両方が検出可能なため, PX-416B の分解速度の様子がわかった。なお, 同一手順での 40 °C の反応も併記する。また, データは有機相の分析であるが, 水相もサンプリングして ^{31}P NMR 分析をおこなった。測定試料の濃度は, 計算値では有機相のものより高くなるはずだが, 何れのピークも検出されなかった。よって, 触媒中のリン原子を含む分解物 (含原料) は, ほとんど有機相中に存在する。

分解反応はかなり速く, 4 時間後には相間移動触媒 PX-416B は ^{31}P NMR の検出限界以下であった。前項までの実験と本実験結果を比較すると, 非常に分解速度が

速い気がするが, 触媒量は普通ごく少量 (0.1 % 程度) でも機能するため, ^{31}P NMR の検出限界以下の量でも反応は多少進行していたと考えられる。また, モノノルマルブチルホスフィン合成反応では, 反応系中にホスフィンも存在するため, アニオン交換した“中間体”が本項のモデル実験よりも壊れにくいのかも知れない。いずれにせよ, 触媒はかなり速い速度で分解していることは明らかである。

2.5.2 触媒量および触媒の仕込み方法の検討

以下に示す実験例は, ①; 60 °C にて触媒を固体で一括添加したもの 2 例 (Table 14) と, ②; 60 °C にて触媒を溶液で一括添加あるいは圧入し, かつ触媒量を 2 倍にしたもの 2 例 (Table 15) に関するものである。これらの実験により, 触媒量および触媒仕込み方法を調べた。

99-BP-26 と 99-BP-44 の実験は同一条件でおこなっ

Table 14 ① Reaction conditions of experiment with the addition of solid state catalyst at 60°C.

Reaction conditions	99-BP-26	99-BP-44
Temperature	60°C	60°C
Concentration of catalyst (to <i>n</i> -BuBr)	PX-416B, 0.005 eq.	PX-416B, 0.005 eq.
Appearance of catalyst	Solid	Solid
Reaction time	20h45min	18h25min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	100 : 0	48.7 : 51.3

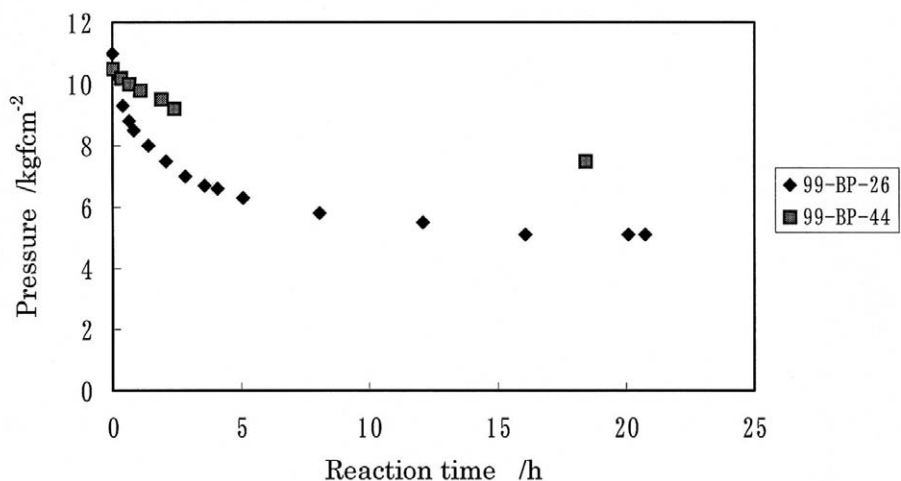


Fig. 3 Relationship between reaction time and pressure in the autoclave.

Table 15 ② Reaction conditions of experiment with the addition of catalyst in the liquid state and that of twofold concentration at 60°C.

Reaction conditions	99-BP-47	99-BP-50
Temperature	60°C	60°C
Concentration of catalyst (to <i>n</i> -BuBr)	PX-416B , 0.01 eq.	PX-416B , 0.01 eq.
Appearance of catalyst	Solution	Solution
Reaction time	15h45min	14h0min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	91.9 : 8.1	99.9 : 0

Table 16 Modification on reaction conditions.

Reaction conditions	99-BP-26 (paragraph 2.1)	99-BP-50
Temperature	60°C	60°C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuBr)	1.70 : 1.00	2.03 : 1.00
Alkali (to <i>n</i> -BuBr)	56% KOH , 3.00 eq.	56% KOH , 3.00 eq.
Concentration of catalyst (to <i>n</i> -BuBr)	PX-416B , 0.005 eq.	PX-416B , 0.01 eq.
Appearance of catalyst	Solid	Solution
Concentration of <i>n</i> -BuBr (toluene solution)	3.51mol/l	3.49mol/l
Reaction time	20h45min	14h0min

た。しかし、99-BP-44の実験では再現性がなかった。

Fig. 3は、両反応においてオートクレーブ内圧力と反応時間の関係を示したものである。反応性の低下が認められる。しかも、ある時間から反応しなくなるのではなく、反応初期から一様に反応速度が低下した。そこで、2.5.1項の結果を考慮し、原因は触媒の分解により反応中の有効触媒量の減少によるものと考え、以下の実験をおこなった。反応条件をTable 15に示す。

これらの実験は、触媒量がバラツキの原因であると考え、触媒量を増加させた。さらに、触媒の仕込み方法も変えた。触媒を反応初期に一度に加えるのではなく、

徐々に圧入する方法である。2.5.1項の検討から、触媒の分解速度が速い時に時間をかけて圧入する方法は、反応系中に常にある程度の触媒濃度が維持され、効果のあるものと推察される。Table 15の結果から、これらの対策によって反応性のバラツキはかなり抑制された。

本項の検討より、反応の再現性のないここまでの基準の反応条件99-BP-26から、ほぼ反応の再現性が認められる99-BP-50へ反応条件の修正をすることができた。Table 16に示す。表中99-BP-50の反応条件を新たな基準にして、2.6項の反応温度に関する検討で最終的な反応条件の修正をおこなった。

2.5.3 触媒の種類の検討

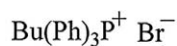
これまでの実験では、相関移動触媒として PX-416B という炭素数 16 の長鎖アルキル基を持つテトラアルキルホスホニウム塩を使用してきた。この構造は、相関移動触媒としては良く知られたものである⁴⁾。そこで、本項では異なる構造のものについて実験し、使用可能な触媒について検討した。Table 17 に結果を示す。なお、反応条件は Table 16 の 99-BP-50 のものと同等である。

触媒にフェニル基をもつ ①と②では、反応がほとん

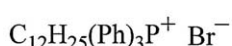
どおこななかった。これは、フェニル基の疎水性が強く作用して触媒の水への溶解度が極端に減少し、相関移動のメカニズムが機能しなくなった結果であると考えられる。よって、このタイプの触媒は使用できない。一般にクラウンエーテルも相関移動触媒として機能することが知られているが、表中の 18-Crown-6 での結果もこれと矛盾していない。また、PX-4B という長鎖アルキル基を持たないタイプのテトラアルキルホスホニウム塩でも反応は充分に進行することが分かった。

Table 17 Experimental results using other phase transfer catalyst.

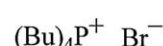
Name of catalyst	Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)
①	2.1 : 97.9
②	2.0 : 98.0
18-Crown-6	94.1 : 5.9
PX-4B	95.7 : 4.0



①



②



PX-4B

2.6 反応温度の検討

修正された反応条件 99-BP-50 は、ほぼ反応の再現性が得られ選択的かつ高収率なものである。この条件に相当する実験結果を以下の Table 18 にまとめる。

依然として 92 % ~ 99 % の範囲でバラツキが生じている。そこで、以下のバラツキの原因を探る実験をおこなった。Table 19 に反応条件と結果を示す。

基準の反応条件 99-BP-50 との違いは、反応温度を 80 °C にしたこと、および触媒圧入方法を 1 回で全量圧入から 2 回の分割仕込みに変えたことである。

99-BP-65 の反応液のガスクロマトグラフ法による分析結果より、反応はほぼ完結していた。触媒圧入時間は 22 分であり、1 回で全量を仕込んだ。全反応時間が約 14 時間であるのに対して触媒圧入時間はわずか 22 分にすぎなかった。よって、バラツキの原因が単に触媒の分解によるのならば、今回の実験において反応は完結しなかったはずである。

そこで、温度がより強く作用したと思われるこの実験結果から、以下の仮定を考えた。

60 °C 未満では、① ; PX-416B のアルカリによる分解反

Table 18 Experimental results on the same condition of 99-BP-50.

Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	Method of addition of catalyst
99-BP-3 97.1 : 2.9	Continuous Addition
99-BP-47 91.9 : 8.1	Addition before reaction
99-BP-50 99.9 : 0	Continuous Addition

Table 19 Reaction conditions of experiment with the effect of temperature.

Reaction conditions	99-BP-65	99-BP-66
Temperature	80 °C	80 °C
Molar ratio (PH ₃ : <i>n</i> -BuBr)	2.00 : 1.00	2.00 : 1.00
Alkali (to <i>n</i> -BuBr)	56% KOH, 3.00 eq.	56% KOH, 3.00 eq.
Concentration of catalyst (to <i>n</i> -BuBr)	PX-416B, 0.01 eq.	PX-416B, 0.01 eq.
Method of addition of catalyst	Continuously (22min)	Continuously (10min + 10min)
Concentration of <i>n</i> -BuBr (toluene solution)	3.50mol/l	3.50mol/l
Reaction time	13h55min	14h10min
Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	99.2 : 0.7	99.5 : 0.3

応と②；モノノルマルブチルホスフィン生成反応の速度は、ある程度競争する範囲内にあり、場合によっては①が大きくなるときがあったため実験結果に再現性がなかった。しかし、80℃以上では②が①より明らかに優勢になるため、反応は常に完結するようになった。

バラツキの原因を上記仮定に従い、反応温度による触媒の分解速度とモノノルマルブチルホスフィンの生成速度の差と考えるのならば、99-BP-66の2段階仕込みはさらに有効な方法であると思われる。つまり、触媒を分

割して反応系内に仕込むことにより、仕込んでいない触媒の分解は抑えられるからである。

以上の検討から、十分に再現性があり、高収率な反応条件 99-BP-66 をモノノルマルブチルホスフィンの工業的な製造条件とする。

最後に、この条件でスケールを変えておこなった実験結果を、Table 20 に示した。このことから十分に再現性があることが分かる。

Table 20 Experimental results on the same condition of Ex. No. 99-BP-66.

	Result (<i>n</i> -BuPH ₂ : <i>n</i> -BuBr)	Scale of reaction (mole)
99-BP-69	99.2 : 0.8	× 1 (= 99-BP-66)
99-BP-73	100 : 0	× 5
00-BP-1	99.6 : 0.4	× 10
00-BP-2	100 : 0	× 10
00-BP-3	100 : 0	× 10
00-BP-12	100 : 0	× 200 (2000L reactor)

3 実 験

(最適反応条件の実験 99-BP-66 を以下に詳細に示す。)

室温下、KOH 水溶液 105.5 g (56 wt %), トルエン 70 ml, ノルマルブチルプロミド 48.9 g を仕込んだオートクレーブを十分に N₂ 置換し、攪拌機で 400 rpm に攪拌した。ここに PH₃ ガスを 23.8 g 仕込んだ。その後、80℃に昇温した。温度が 80℃に到達したとき内圧は 15.0 kgf/cm² を示した。ここにトルエン 30 mL に溶解させた触媒 PX-416B の 50 % を 10 分かけて圧入した。圧入終了後、内圧は 13.5 kgf/cm² であった。このままの温度で 2 時間保持した後、残り 50 % の PX-416B トルエン溶液を 10 分かけて圧入した。圧入終了後、内圧は 9.1 kgf/cm² であった。このまま 80℃で一晩保持した。反応終了後、80℃で内圧は 8.5 kgf/cm² を示していた。室温まで冷却した後、水 50 g を圧入してしばらく攪拌した。次に N₂ を 15 kgf/cm² 程度に加圧してオートクレーブに加え、ブローする操作を数回繰り返し十分に N₂ 置換した。その後、オートクレーブ内に 3 kgf/cm² 程度に加圧して N₂ を加えて分液をおこなった。水相を廃棄し、十分に N₂ 置換した 1L サンプル瓶にモノノルマルブチルホスフィンのトルエン溶液を抜き取った。

³¹P NMR (121.55 MHz, CDCl₃) δ
-136.9 (t, J_{PH} = 192 Hz)

GC-MS : m/z 90 [M]⁺

4 結 論

検討の結果、下記反応条件によりホスフィンとノルマルブチルプロミドより選択的かつ高収率的にモノノルマルブチルホスフィンを合成できることが明らかになった。

- 1) 反応温度 80℃
- 2) モル比 (PH₃ : *n*-BuBr) 2.0 : 1.0
- 3) アルカリ 56 % KOH を *n*-BuBr に対して 3 当量
- 4) 触媒 PX-416B を *n*-BuBr に対して 1.0 mol %
触媒を溶解させた一定量のトルエン溶液を 2 分割して一定時間かけて圧入する
- 5) 反応液濃度 *n*-BuBr の 3.50 mol/L トルエン溶液
- 6) 反応時間 15～20 時間

本研究結果を応用して、第一級ホスフィンより合成される反応型難燃剤は過去の製法よりも安価で市場に供給可能である。

文 献

- 1) (a) 田中 JETI, 46, [5], 110 (1998).
(b) 西沢 JETI, 46, [3], 147 (1998).
- 2) M. M. Rauhut, H. A. Currier, *J. Org. Chem.*, 26, 5138 (1961).
- 3) Stelzer Othmar, Langhans Klaus-Peter, 日特開 平 1-113397 (1989).
- 4) W. P. Weber, G. W. Gokel, “ 相関移動触媒 ”, 化学同人 (1978).

Abstract

Using phase transfer catalyst, we studied the selective synthesis of mono *n*-butylphosphine. From the experimental results, we found that both reaction temperature and the methods of adding the catalyst had a significant effect on its synthesis. Given the optimum condition determined from the experiments, we found that mono *n*-butylphosphine could be constantly highly selectively synthesized. This mono *n*-butylphosphine is an intermediate in the production of the reactive flame retardant. Because of the new process improved the synthesis of mono *n*-butylphosphine, the reactive flame retardant can be produced industrially at a lower price than present.



著者
氏名 田村 健*
Ken TAMURA*
所属 研究開発本部
有機開発部
樹脂材料グループ



著者
氏名 平川 英治
Eiji HIRAKAWA
所属 研究開発本部
有機開発部
活性材料グループ



著者
氏名 龍谷 栄一
Eiichi TATSUYA
所属 研究開発本部
有機開発部