



メチルホスフィンを経由した(2-カルボキシエチル) メチルホスフィン酸〔MPPA〕の製造検討

Investigation of Industrial Production Method of (2-Carboxyethyl) Methylphosphinic Acid (MPPA) via Methylphosphine

牧之瀬 格*, 丹羽 映子, 松本 信夫

Kaku MAKINOSE*, Eiko NIWA and Nobuo MATSUMOTO

本研究では、難燃剤として汎用されている(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸(MPPA)を、ホスフィンを出発原料に用い、メチルホスフィンを経由して合成する工業的技術を検討した。塩化メチル、ホスフィン及び塩基を用いた系において、相間移動触媒を用いることで選択的かつ定量的にメチルホスフィンが得られることが分かった。原価低減策を模索した結果、出発原料として塩化メチル、ホスフィン、苛性ソーダ、触媒テトラブチルホスホニウムクロライド、溶媒トルエンを使用することにした。生成したメチルホスフィン塩を捕集し、これにアクリル酸を付加し、酸化することで粗MPPAが得られ、これをアセトン晶析することで、精製MPPAが得られた。

1 はじめに

日本化学工業(以下当社)はホスフィンガスを取り扱う数少ないメーカーとして、これをリン源に用いた有機ホスフィン化合物の工業的生産技術の開発を進めている。トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィンオキサイドに代表される有機ホスフィン化合物は強固なP-C結合を有し、耐熱性、耐薬品性に優れており、ヒシコーリンという名称で商品化されている。これらのトリアルキルホスフィン¹⁾はホスフィンへのオレフィンのラジカル付加反応により定量的に合成できるが、モノアルキルホスフィンを選択的に合成することはできない。しかし、ホスフィンとハロゲン化アルキルの反応において、相間移動触媒を用いることでモノアルキルホスフィンを選択的に合成することができ、当社ではこの方法によりn-ブチルホスフィン合成技術確立している。²⁾

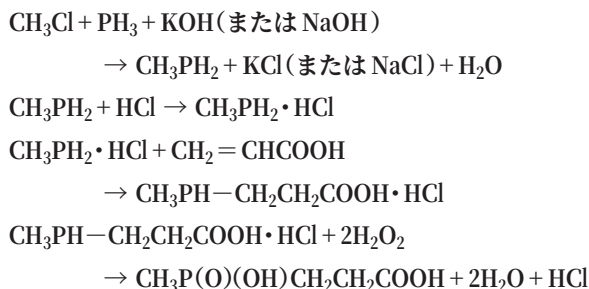
本研究では、難燃剤として汎用されている(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸(MPPA)^{3)a-e)}を、ホスフィンを出発原料として合成する工業的技術を検討した。中間体であるメチルホスフィンは活性なP-H結合を2つ有するために、官能基を有する化合物を2次反的に付加することにより市場ニーズに対応した有機ホスフ

イン化合物へと誘導することが可能であり、難燃剤への幅広い応用が期待される化合物である。

2 結果および考察

2.1 MPPAの合成法

MPPAの合成法に関しては、1976年にHoechst社(現Clariant社)が特許出願を行なっている。⁴⁾これはメチルホスフィンの塩酸塩化工程、メチルホスホニウムクロライドへのアクリル酸付加工程、MPPAへの酸化工程という3工程から構成されている。本研究では、これらにメチルホスフィン合成工程、MPPAの精製工程を加えた全5工程について検討を行なった。



2.2 メチルホスフィン合成工程

メチルホスフィンの合成法の報告例は多い⁵⁾が、中でもホスフィンガスを持つ当社に最適と思われる手法は1988年に出願された Hoechst 社の特許⁶⁾である。これはホスフィン、塩化メチル、52% 水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液、相間移動触媒を用いた合成法であり、当社が確立したモノ n-ブチルホスフィンの合成法のモデルでもある。本研究ではこれを参考に、ホスフィン、塩化メチル、48% KOH aq, 触媒テトラアルキルホスフォニウム塩、溶媒トルエンを出発原料としたメチルホスフィンの合成条件を検討した。

メチルホスフィンは沸点が -14°C であり、実験設備上、ガスクロマトグラフィーなどで分析することが困難であるために、反応の進行度はメチルホスフィン合成工程の際の反応釜であるオートクレーブの内圧の変化、お

よび最終生成物 MPPA の NMR 分析結果から評価した。

2.2.1 標準実験

SUS316 製 1L オートクレーブ (反応器 A) に 56% KOH aq 3.0 モル, トルエン 200 mL, 塩化メチル 1.0 モル, ホスフィン 2.0 モルを仕込み, 40°C に昇温した後, 触媒 PX-416B 0.006 モルを溶解したトルエン溶液 50 mL を 1 時間かけて圧入し, 40°C で 1 時間熟成, 40°C で触媒 PX-416B 0.006 モルを溶解したトルエン溶液 50 mL を 1 時間かけて圧入し, 40°C で終夜熟成した (表 1, entry 1)。反応内圧の系時変化を Fig. 1 に示すが, 反応は定量的に進行する感があった。以降, メチルホスフィンを工業的により安価に合成しうる条件検討を行なった。検討した反応条件を Table 1 に示す。

Table 1 Reaction conditions of producing methylphosphine.

entry	CH ₃ Cl (mol)	molar ratio CH ₃ Cl : PH ₃ : base : catalyst	Base	Catalyst	Solvent Volume (mL)
1	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	56% KOH aq	PX-416B ^a	200
2	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	56% NaOH aq	PX-416B ^a	200
3	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-416B ^a	200
4	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-416C ^a	200
5	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4B ^a	200
6	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
7	1.0	1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	TBAB ^b	270
8	1.5	1.0 : 1.5 : 3.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
9	1.5	1.0 : 1.5 : 2.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
10	2.0	1.0 : 1.5 : 2.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
11	2.0	1.0 : 1.2 : 2.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
12	2.0	1.0 : 1.05 : 2.0 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
13	2.0	1.0 : 1.05 : 1.8 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
14	2.0	1.0 : 1.05 : 1.5 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
15	2.5	1.0 : 1.05 : 1.5 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	270
16	3.0	1.0 : 1.05 : 1.5 : 0.012	48% NaOH aq	PX-4C ^b	300

^a Dissolved in toluene (110 mL). ^b Dissolved in water (50 mL).

2.2.2 塩基の代替検討

より安価な塩基の使用可否を判断するためいくつかの塩基を用いて検討を行なった。結果を反応内圧の系時変化のグラフ Fig. 1 に示す。56 % NaOHaq を用いた実験では KOH に比べて反応発熱が小さく、反応速度も遅いが、反応は完結することが確認できた (Table 1, entry 2)。さらに、56 % NaOHaq の代替品として 48 % NaOHaq の使用を検討したところ、反応は完結することが確認できた (Table 1, entry 3)。この場合、56 % 品と比較して反応速度は遅くなるが、生産性に大きな影響は及ぼさないと Fig. 1 より判断できる。よってアルカリは安価な 48 % NaOHaq を使用することにした。

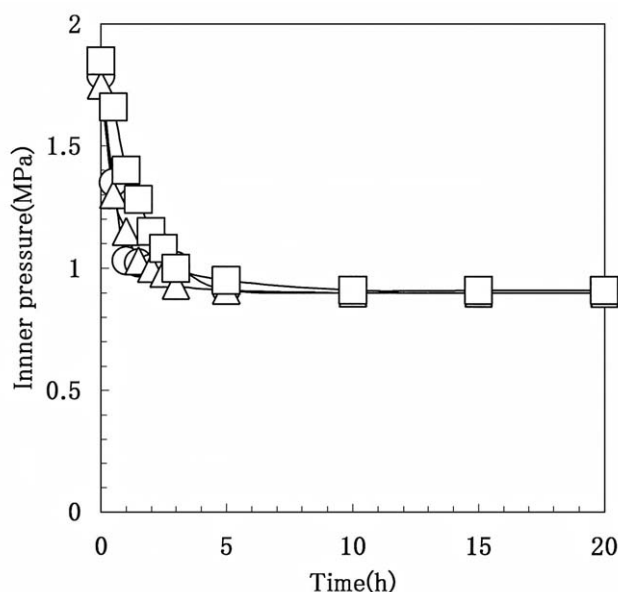


Fig. 1 Effect of base on the change of inner pressure in the synthesis of methylphosphine.
The molar ratio of the introduced materials is chloromethane : phosphine : base : PX-416B = 1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012.
In figure, 56 % KOH, 56 % NaOH and 48 % NaOH is shown at ○, △, □ respectively.

2.2.3 触媒の代替検討

PX-416B は相間移動触媒としてはよく知られた構造を有する化合物であるが汎用品ではない。そこで、当社製品であるトリ n-ブチルヘキサデシルホスホニウムクロライド (Table 1, entry 4)、テトラブチルホスホニウムブロマイド (Table 1, entry 5)、テトラブチルホスホニウムクロライド (PX-4C) (Table 1, entry 6)、市場流通品であるテトラブチルアンモニウムブロマイド (Table 1, entry 7)、の使用について検討した。結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から反応速度にバラツキはあるが、触媒全量を圧入し終えた時点での内圧に有意な差は見られないことから、反応は完結すると判断し、触媒はより安価な PX-4C (aq) を使用することにした。

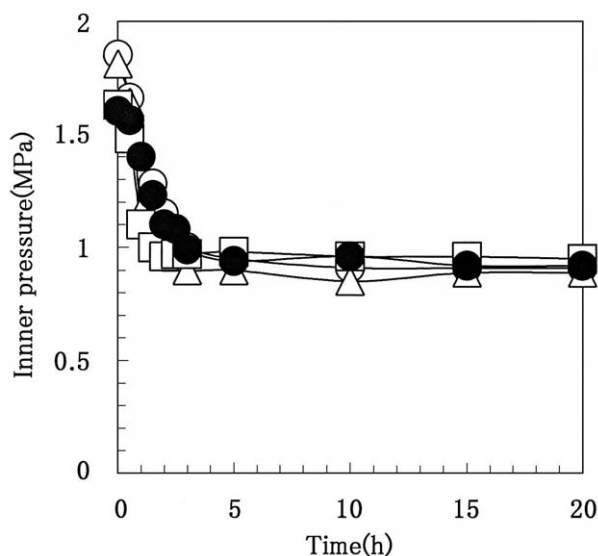


Fig. 2 Effect of catalyst on the change of inner pressure in the synthesis of methylphosphine.
The introduced materials molar ratio is chloromethane : phosphine : 48 % NaOH : catalyst = 1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012.
In figure, PX-416B, PX-416C, TBAB and PX-4C is shown at ○, △, □, ● respectively.

2.2.4 原料過剰率の低減の検討

上記検討結果から、原料仕込モル比が塩化メチル : ホスフィン : 48 % NaOH : PX-4C : 1.0 : 2.0 : 3.0 : 0.012、塩化メチルの仕込量が 1.0 モルという条件が最適となった (Table 1, entry 6)。本検討では将来的な実機生産を考慮し、オートクレーブの使用最高内圧は 2 MPa 程度に設定しており、単位バッチあたりの収量を増加させる、すなわち塩化メチルの仕込量を増加させるには、ホスフィンおよび塩基の過剰率を低減することが必要であり、検討を行なった。

まず、塩化メチルの仕込量を 1.0 モルから 1.5 モルに増加し、ホスフィンの過剰率を 2.0 から 1.5 に低減したが、反応は完結することが確認できた (Table 1, entry 8)。更に塩基の過剰率を 3.0 から 2.0 に低減しても、反応は完結した (Table 1, entry 9)。ついで、entry 9 の仕込比条件で塩化メチルの仕込量を 1.5 モルから 2.0 モルに増加したところ (Table 1, entry 10)、内圧が 2.0 MPa となり、この原料仕込モル比では塩化メチルの仕込量は 2.0 モルが上限であると判断した。

つづいて、entry 10 の条件からホスフィンの過剰率を 1.5 から 1.2 (Table 1, entry 11)、1.05 (Table 1, entry 12) に低減したが、反応は完結した。反応内圧の系時変化を Fig. 3 に示す。更にアルカリの過剰率を 2.0 から 1.8 (Table 1, entry 13)、1.5 (Table 1, entry 14) に低減した

ところ、反応が完結するかは微妙であったため、現時点ではアルカリの過剰率は2.0とした。反応内圧の系時変化を Fig. 4 に示す。

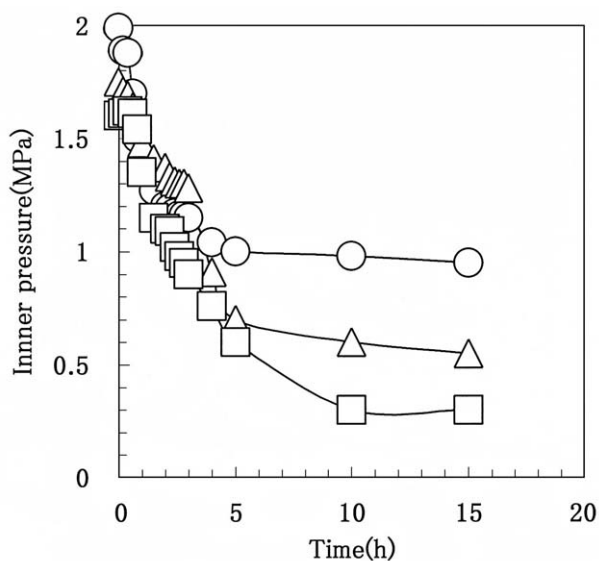


Fig. 3 Effect of the molar quantity of phosphine on the change of inner pressure in the synthesis of methylphosphine.
The introduced chloromethane is 2.0 mol, and the molar ratio of the introduced materials is chloromethane : phosphine : 48 % NaOHaq : PX-4C = 1.0 : 1.5 : 3.0 : 0.012 (○), = 1.0 : 1.2 : 3.0 : 0.012 (△), = and 1.0 : 1.05 : 3.0 : 0.012 (□) in figure.

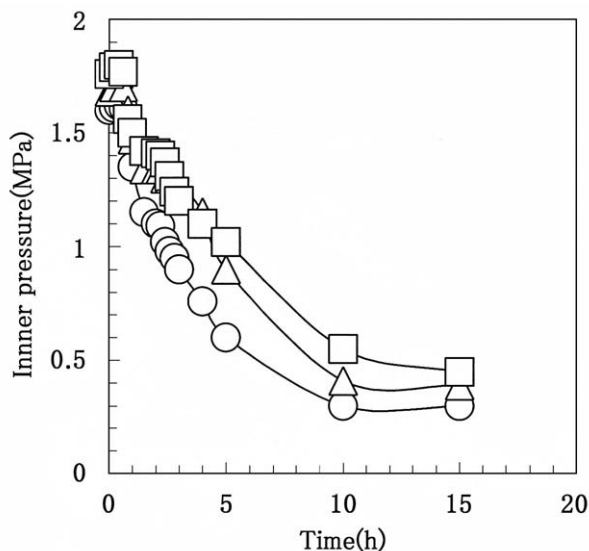


Fig. 4 Effect of the molar quantity of base on the change of inner pressure in the synthesis of methylphosphine.
The introduced chloromethane is 2.0 mol, and the molar ratio of the introduced materials is chloromethane : phosphine : 48 % NaOHaq : PX-4C = 1.0 : 1.2 : 2.0 : 0.012 (○), = 1.0 : 1.2 : 1.8 : 0.012 (△), = and 1.0 : 1.2 : 1.5 : 0.012 (□) in figure.

(Table 1, entry 12) の最高内圧は 1.6 MPa であり、内圧的にまだ余裕があったため、塩化メチルの仕込量を 2.0 モルから 2.5 モル (Table 1, entry 15), 3.0 モル (Table 1, entry 16) に増加した。Entry 16 では最高内圧は 1.8 MPa 程度であったが、触媒仕込後の溶液層は 680 mL (水層 380 mL, トルエン層 300 mL) であり、これ以上の原料仕込量の増加は無理と判断し、entry 16 の合成条件を現時点における最終案とした。反応内圧の系時変化を Fig. 5 に示す。

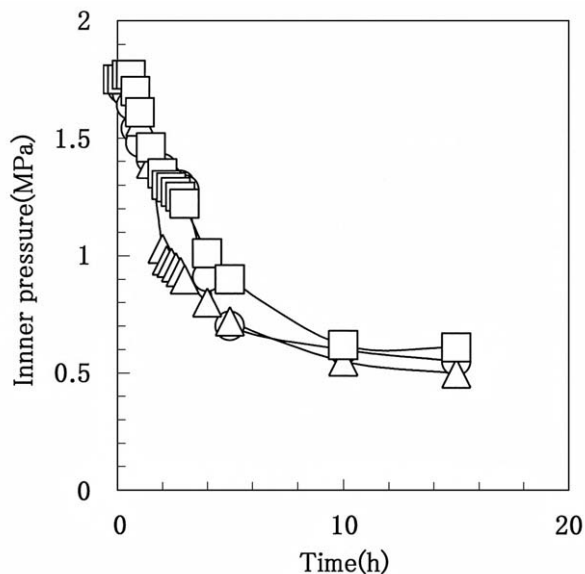


Fig. 5 Effect of the molar quantity of chloromethane on the change of inner pressure in the synthesis of methylphosphine.
The molar ratio of the introduced materials is chloromethane : phosphine : 48 % NaOHaq : PX-4C = 1.0 : 1.05 : 2.0 : 0.012.
In figure, the mole of chloromethane is 2.0 (○), 2.5 (△) and 3.0 (□), respectively.

2.3 メチルホスフィンの塩酸塩化工程

メチルホスフィンをいかに捕集するか。Hoechst 社の特許には、①メチルホスフィン、ホスフィンの塩基性の差を利用して、反応後の混合ガスを 35 % 塩酸水溶液に吹きこむことで選択的にメチルホスフィンを塩酸塩として捕集する、または②メチルホスフィンを蒸留にて単離するという 2 つの方法が記述してある。本研究では、操作が容易で、なおかつ工程数を低減できる前者を採用した。なお、メチルホスフィンの塩酸塩⁷⁾は空気に触れると発火し該塩酸塩をその場で定量分析することができないため、メチルホスフィンの正確な捕集量を評価する手段は確立されていない。したがって、塩酸に捕集されたメチルホスフィンの概算量は最終生成物の NMR 測定結果から推測した。

塩酸塩化の温度はより低温の方が望ましいが、本研究では0℃～10℃に設定した。また、ガス吹き込みノズルは1/4インチの直管、またはその先端にボールフィルターを設置したものを使用した。吹き込みノズルとしては、より微細な気泡を生成し、より効率良くメチルホスフィン塩酸塩化捕集できる後者の方が望ましいことは言うまでもないが、ここでは直管を使用した事例について記載する。

2.3.1 標準実験

(Table 1, entry 6)の実験を例に記載する。メチルホスフィン1モルに対して耐圧ガラス製1Lオートクレーブ(反応器B)に35%塩酸300 mL(3.4モル)を仕込み、液温が3～6℃の範囲を保持するように制御した。メチルホスフィン合成工程後、反応器Aは40℃に保持しながら、(メチルホスフィン、ホスフィン)混合ガスをこの塩酸にゆっくりと連続的に吹き込み、3時間かけて常圧にまで戻した。続いて30分間かけて反応器Aを60℃にまで昇温した。顕著な発熱は確認できないが、最終的に液量は50 mL程度、増加していた。最終生成物のNMR分析結果から判断すると、生成するメチルホスフィンの理論量に対し70%は塩酸塩化できていることになる。

2.3.2 塩酸の過剰率の検討

(Table 1, entry 9)でメチルホスフィン2モルに対して反応器Bに35%塩酸400 mL(4.5モル)を仕込み、同様の操作でメチルホスフィンを塩酸塩化したところ、定量的に生成したであろうメチルホスフィンのうちの70%は捕集されていることが確認できた。メチルホスフィンの捕集量は塩酸量にも関係するが、それ以上に塩酸層との接触時間に依存する。すなわち、塩酸層の液深が大きければ少量の塩酸でもより多くのメチルホスフィンを捕集できることが予想される。したがって、塩酸には溶剤的な要素があり、その使用量は反応器の形態との兼ね合いで決めなければならないのが実情であろう。

2.4 アクリル酸付加工程

前記したように、メチルホスフィンの塩酸塩化工程では捕集されたメチルホスフィン量を定量出来ないため、アクリル酸の添加量を制御することによりMPPAの生成量に定量性をもたせることができる。すなわち、添加するアクリル酸の量を捕集されたであろうメチルホスフィンの量よりも抑制し、アクリル酸付加後の反応液にメチルホスフィン塩酸塩を余剰に存在させ、この余剰メチルホスフィンを系外に除去する。この余剰のメチルホスフィン塩酸塩を系外へ除去する手段としては、反応系に

水を添加し塩酸濃度を低下させることでメチルホスフィンを塩酸塩から遊離させ、高温で減圧濃縮する方法を用いた。

なお、メチルホスフィン塩酸塩にアクリル酸を添加すると優先的に(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩となり、当量モル以上のアクリル酸を添加したならばビス(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩が生成することを確認している。また、付加反応は発熱を伴うが、20℃以上では塩酸とアクリル酸が部分的に反応し3-クロロプロピオン酸が生成するため、反応温度は20℃以下に制御する必要がある。

2.4.1 標準実験

基準2を例に記載する。メチルホスフィンの塩酸塩化工程後、窒素雰囲気下の常圧系で、アクリル酸52 g(0.7モル)を7～17℃の温度範囲で1時間かけて反応器Bに滴下し、15℃で30分間熟成した。つづいて、イオン交換水150 gを添加し、15～20℃で30分間、反応液に窒素を吹き込みながら熟成した。窒素雰囲気下で反応液を抜き取り、エバポレーターを用いて70℃で塩酸水を一部回収し、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩水溶液440 g(0.7モル)を得た。

塩酸水を完全に濃縮することにより、粗(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩110 g(0.7モル)を白色結晶性物質として得ることが出来る。また、アクリル酸滴下後にイオン交換水を添加せずに酸化した場合は、メチルホスホン酸が存在することも確認している。

2.4.2 原料の代替検討

アクリル酸の代替としてアクリル酸メチルを使用した。メチルホスフィンの塩酸塩化工程後、窒素雰囲気下の常圧系で、アクリル酸メチル61 g(0.7モル)を7～17℃の温度範囲で1時間かけて反応器Bに滴下し、15℃で30分間熟成した。つづいて、イオン交換水150 gを添加し、15～20℃で30分間、反応液に窒素を吹き込みながら熟成した。窒素雰囲気下で反応液を抜き取り、エバポレーターを用いて70℃で塩酸水を一部回収し、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン塩酸塩および(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩の混合水溶液440 gを得た。

この混合水溶液を2.5項で示す酸化法で酸化すると、酸化後の反応液にはMPPAに比して10%弱の(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸が存在しているが、70℃で完全に濃縮することにより(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸になることが確認されている。

なお、アクリル酸、アクリル酸メチルの融点はそれぞれ 13℃、81℃であり、アクリル酸メチルの方が取り扱いが容易であることはいうまでもないが、原料単価を考慮し、価格的により安価なアクリル酸を使用することにした。

2.5 酸化工程

(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩を酸化すると(2-カルボキシエチル)メチルホスフィンオキサイドを経てMPPAに成る。通常、ホスフィン誘導体の酸化では、ホスフィンオキサイドへの酸化工程、ホスフィン酸への酸化工程は別工程と考える必要がある。これは、過酸化水素を滴下することにより、反応系が水により希釈されるために反応の進行が抑制されるためである。しかし、MPPAでは(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩からMPPAへの酸化反応は40℃で一段階的に完結した。過酸化水素の理論必要量は(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩に比して2倍モルであるが、実際には過酸化水素の一部は塩酸の分解に消費されるために、必要理論量では酸化反応は完結しない。本研究では必要量の2割過剰量に相当する2.4倍モルを添加し、反応を完結させている。

また、酸化完結後に反応液を濃縮することで粗MPPAを得るが、この際、反応系に余剰の過酸化水素が存在すると濃縮過程で爆発を起こす可能性がある。したがって、反応液を70℃で1時間、熟成し、残存過酸化水素を塩酸で完全に消費させた後に濃縮操作を行なうことにした。

(Table 1, entry 6)を例に記載する。窒素雰囲気下の常圧系で、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩水溶液440g(0.7モル)に35%過酸化水素水163g(1.7モル)を40~45℃の温度範囲で2時間かけて反応器Bに滴下し、40℃で1時間熟成したのち、70℃で1時間熟成した。つづいて、エバポレーターを用いて70℃で塩酸水を減圧濃縮回収し、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸107g(0.7モル)を得た。

2.6 晶析精製工程

濃縮した粗MPPAにはメチルホスホン酸、ビス(2-カルボキシエチル)メチルホスフィンオキサイド、3-クロロプロピオン酸などの不純物が存在する可能性があり、さらに、塩酸に由来する塩素が2%強含有されているため、製品化するには精製する必要がある。粗濃縮によりMPPAは結晶化するが、結晶が微黄色を呈しているという問題もある。これらの問題を解決するために、本研究ではMPPAをアセトンで晶析精製することにした。

濃縮の温度条件を詳細に決定せず晶析を行なったところ、

結晶中の塩素含量が数100ppmと品質的に問題があったため、塩素含量を低減させる検討を行なった。種々検討の結果、濃縮の詰めの段階で温度100~108℃、真空度3KPaで30分間詰め濃縮を行なうことによって、また晶析条件として、温度を70℃まで冷却後MPPAに対して3volのアセトン(アセトン容量/MPPA重量)を添加し、10℃以下まで冷却して晶析を行なうと、純度99%以上および塩素含量が20~30ppmの品質のよいMPPA結晶が得られることがわかった。この際、アセトンを添加しても結晶が析出しない場合には、種結晶を投入することで結晶を析出させた。また、ろ過時のアセトンリンス量は0.8volで3回行なった。

40Lスケールでの試作では、上記の方法で晶析を行なったところ、アセトン添加時に結晶が一気に析出してしまったためろ過時に問題が生じた(塊状の結晶が生成して取出しに困難を伴った)。このため、再度晶析条件を検討したところ、詰め濃縮後に水を少量添加し、結晶の析出速度を緩やかにすることである程度問題解決できた。実機(2500L)のスケールにおいて、MPPAに対し約2%の純水を添加して晶析を行なったところ、結晶化収率は約85%と水無添加時の結晶化収率(約88~90%)と比較して3~5%低いことがわかった。また、母液へのロスのアセトンの量よりスラリー中の水分含量に依存することもわかった。さらに実機のスケールにおいては、冷却の方法についても検討が必要である(釜壁に結晶が付着しないように徐々に冷却する方が好ましい)。

一方、アセトン晶析を行なった際の母液からの晶析検討も行なった。真空度50KPa、内温40℃でアセトンを留去し、約5%のMPPAを含有する母液から約89%のアセトンを回収できた。このとき、濃縮したMPPA母液が黒褐色に着色したため、活性炭粉末による脱色検討を行なった。濃縮母液に適当量の純水を添加することでMPPA濃度を50%とし、濃縮前の母液重量に対して0.1%の粉末活性炭を添加して50℃で一時間攪拌したところ、溶液は淡黄色~淡黄緑色にまで脱色できた。この溶液を濃縮して70℃/3KPaで一時間詰濃縮を行ない、アセトン3volで晶析したところ、結晶化収率65%~70%、塩素含量66~68ppmおよび純度99%以上の品質の結晶を得た(ろ過時のリンス量は0.8volで3回)。しかしその後の検討により、脱色工程を無くしても結晶は着色しないことがわかった。濃縮母液を直接70℃/3KPaで30分詰め濃縮を行ない、アセトン2volで晶析を行なったところ、結晶化収率64%で塩素含量20~30ppmおよび純度99%以上の良好な結晶を得ることができた(ろ過時のリンス量は1volで3回)。

相間移動触媒を使用することにより MPPA を選択的になおかつ定量的に合成する方法を見出せた。原価低減策を模索した結果、使用原料を塩化メチル、ホスフィン、48 % 苛性ソーダ、触媒 PX-4C、溶媒トルエンとし、原料仕込モル比は塩化メチル：ホスフィン：48 % 苛性ソーダ：PX-4C = 1.0 : 1.05 : 2.0 : 0.012 とした。メチルホスフィンとホスフィンの混合ガスを 35 % 塩酸に吹き込む事でメチルホスフィンを選択的に塩酸塩として捕集し、これにアクリル酸を 20 °C 以下で滴下することで、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン塩酸塩が得られた。系内の余剰メチルホスフィンを除去した後、40 °C で 35 % 過酸化水素を滴下することで MPPA が得られ、これをアセトンで晶析精製することで、精製 MPPA が得られた。

MPPA は難燃剤としての需要がある一方、農薬中間体としても期待される物質である。現時点では、製品中に含まれる不純物の同定もまだ完全には行なわれておらず、また、MPPA も中間分析法が確立されておらず、これらは今後の検討課題である。しかしながら一級ホスフィンであるメチルホスフィンの工業的製法を確立できた意義は大きく、他のホスフィン誘導体への可能性の幅を広げる技術といえよう。

- 1) アルキルホスフィンに関する合成のレビュー：
“Organic Phosphorus Compounds” ed by G. M. Kosolapoff and L. Maier, John Wiley & Sons, New York (1972), Vol. 1, Chapter 1.
- 2) K. Tamura, E. Hirakawa and E. Tatsuya, *CREATIVE*, 3, 79 (2002).
- 3) a) K. K. Khairullin, T. I. Sobchuk and A. N. Pudvik, *Zh. obshch. Khim.*, 37, 710 (1967). b) A. J. Razumov and V. V. Moskva, *Zh. obshch. Khim.*, 34, 2589 (1964). c) A. J. Razumov and V. V. Moskva, *Zh. obshch. Khim.*, 35, 1149 (1965). d) K. Issleib and G. Thomas, *Chem. Ber.*, 93, 803 (1960). e) K. Issleib, R. Kümmel, and H. Zimmermann, *Ang. Chem.*, 77, 172 (1965).
- 4) ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト, 日特開 昭52-33628.
- 5) a) J. E. Bissey, H. Goldwhite and D. G. Rowsell, *J. Org. Chem.*, 32, 1542 (1967). b) K. D. Crosbie and G. M. Sheldrick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3684 (1969). c) L. Horner, P. Beck and H. Hoffman, *Chem. Ber.*, 101, 2899 (1968).
- 6) ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト, 日特開 平1-113397.
- 7) a) A. W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 4, 605 (1871). b) A. B. Burg and G. Brendel, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 353 (1964).

Abstract

(2-carboxyethyl)methylphosphinic acid (MPPA) is widely used as a flame retardant today, and its industrial production method from phosphine via methylphosphine was investigated. It became clear that the intermediate methylphosphine was obtained almost quantitatively by using phase-transfer catalyst in $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{PH}_3/\text{base}$ system. The low-cost production condition for producing methylphosphine was determined as described below; methyl chloride and phosphine as starting materials, NaOH as base, tetrabutylphosphonium chloride as catalyst, and toluene as solvent. The generated methylphosphine was trapped as its hydrochloride salt. Addition of acrylic acid to the salt and followed by oxidation gave crude MPPA, which was purified by crystallization from acetone.



著 者

氏名 牧之瀬 格*
Kaku MAKINOSE*

所属 有機事業本部
福島第二工場
製造二課



著 者

氏名 丹羽 映子
Eiko NIWA

所属 有機事業本部
有機研究部
第一グループ



著 者

氏名 松本 信夫
Nobuo MATSUMOTO

所属 有機事業本部
有機研究部
第一グループ