

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C07F 9/53

(45) 공고일자 1986년 10월 14일  
(11) 공고번호 특 1986-0001611

|            |   |           |                |
|------------|---|-----------|----------------|
| (21) 출원번호  | 특 1982-0003666  | (65) 공개번호 | 특 1984-0001181 |
| (22) 출원일자  | 1982년 08월 16일   | (43) 공개일자 | 1984년 03월 28일  |
| (30) 우선권주장 | 293145 1981년 08월 17일 미국(US)   |           |                |
| (71) 출원인   | 유니온 카바이드 코포레이션 에드워드 지 그리어<br>미합중국 코네티컷주 06817, 덴버리 올드리지버리 로오드   |           |                |
| (72) 발명자   | 안소니조지 아베트조글러<br>미합중국 웨스트 버지니아주 찰스톤(25314), 린달드라이브 1504<br>루이스 안소니 카피카크<br>미합중국 웨스트 버지니아주 크로스레인스(25313), 프론트 로얄드라이브 5302 |           |                |
| (74) 대리인   | 이병호   |           |                |

**심사관 : 신현문 (책자공보 제1213호)**

**(54) 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드의 제조방법

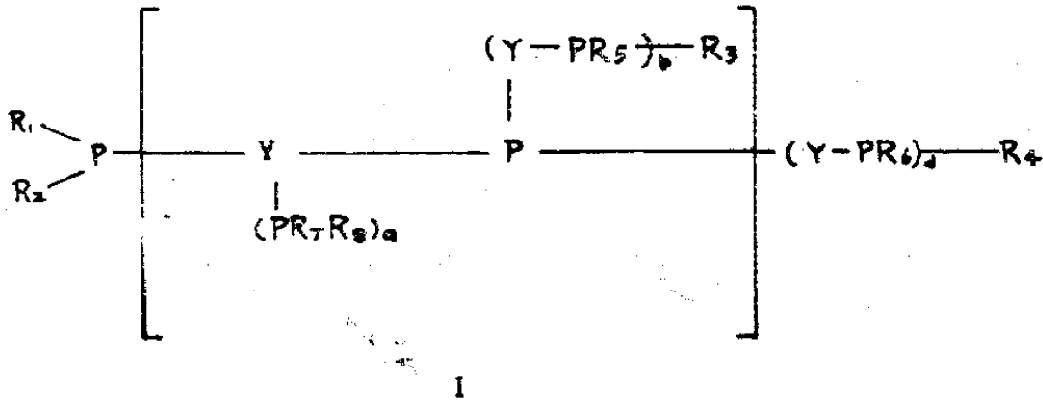
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유기 3급 폴리포스핀의 모노옥사이드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드를 선택적으로 높은 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

지금까지 3급 폴리포스핀을 하이드로겐 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 산소 등과 같은 산화제를 사용하여 포스핀옥사이드로 전환시키는 선행기술의 방법에 따르면 비선택적 산화 및 3급 폴리포스핀의 비산화물, 일산화물, 2산화물 등의 통계적으로 기대되는 혼합물의 형성이 일어나게 된다.

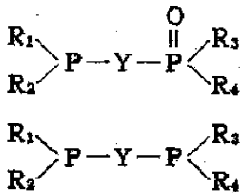
최근에 3급 폴리포스핀이 매우 선택적으로 3급 폴리포스핀 모노옥사이드로 전환될 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명의 다른 목적은, 유기 3급 비스포스핀으로부터 높은 선택적 수율로 비스포스핀 모노옥사이드를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 다른 목적 및 이점은 아래에 기술된 설명 및 첨부된 특허청구범위에 의해 쉽게 명백해진다.

따라서, 본 발명의 일반적인 관점은 일반식 1의 3급 폴리포스핀 화합물을 유기 1기능성 알킬화제와 반응시켜 상술한 유기 3급 폴리포스핀 화합물의 모노포스포늄 염을 형성하고, 상술한 염화합물을 알칼리수용액으로 가수분해하여 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 제조하고 이렇게 제조된 모노옥사이드 생성물을 회수함을 특징으로 하여 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드를 제조하는 방법을 기술하는데, 여기에서 상술한 모노옥사이드 생성물의 산소화 인원은 상술한 모노포스포늄 염의 알킬화 인원자와 상응한다.



여기에서, 각  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  및  $R_8$ 는 같거나, 다르며 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소를 나타내며, 각  $Y$ 는 같거나 다른 유기 가교그룹을 나타내고,  $a, b$  및  $d$ 는 각각 0 또는 1의 값을 나타내며  $c$ 는 1내지 3의 정수를 나타낸다.

더욱 바람직하게, 본 발명은 일반식 III의 3급 비스포스핀 화합물을 유기 1기능성 알킬화제와 반응시켜 상술한 유기 3급 비스포스핀 화합물의 모노포스포늄 염을 형성하고 상술한 염화합물을 알칼리 수용액으로 가수분해하여 상술한 유기 3급 비스포스핀 모노옥사이드를 형성시켜 이렇게 제조한 모노옥사이드 생성물을 회수함을 특징으로 하는 일반식 II의 유기 3급 비스포스핀 모노옥사이드 화합물의 제조방법으로 자세히 설명할 수 있다.



여기에서,  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , 및  $Y$ 는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 공정은 3급 폴리포스핀을 상술한 폴리포스핀의 모노포스포늄염으로 전환시키고, 이어서 상술한 염을 가수분해하여 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 제조하는 것을 포함하는 2단계 공정에 관한 것이다.

주공정은 실제로, 용매 존재하에서 진행되는 본 발명 공정의 단계 1이 불용성의 모노포스포늄 염 침전을 제조하므로 실제로는 유기 1기능성 알킬화제에 의한 폴리포스핀 출발물질의 디알킬화를 방지하고 중간체 모노포스포늄염의 가수분해에 따른 원하는 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 높은 선택적 수율로 형성하는 특성이 있다. 그러므로 출발물질인 유기 3급 폴리포스핀은 거의 정량적으로 중간체인 모노포스포늄 염으로 전환되어 쉽게 분리될 수 있으며 여과등의 어떤 적합한 통상적 방법에 의하여 용매로부터 회수할 수 있다. 원한다면 모노포스포늄염은 순수한 용매로 세척할 수 있으며, 더 정제하기 위하여 재결정화까지도 할 수 있다. 추가로 어떤 미반응 유기 3급 폴리포스핀 출발물질은 용매내에 잔유하며 회수할 수 있고 원한다면 재순환된다.

본 발명 공정의 단계 1의 반응조건은 엄밀하게 중요한 것은 아니며, 반응온도, 반응용매, 농도 및 사용하는 반응물의 형태등에 따라서 광범하게 변화할 수 있다.

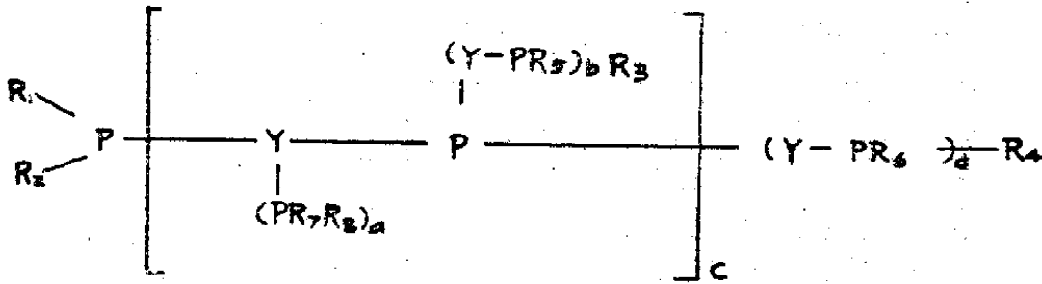
반응용매는 어떤 적합한 유기용매일 수 있는데, 여기에서 용매는 고체유기 3급 폴리포스핀 출발물질이 용해되고, 액체 유기 1기능성 알킬화제가 혼화할 수 있으며, 반응생성물(즉, 모노포스포늄염)이 불용성인 용매이어야 한다. 용매의 예로는 톨루엔, 벤젠, 헥산등과 같은 탄화수소, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등과 같은 할로탄화수소, 디부틸에테르, 비스-(2-에톡시-에틸)에테르 등과 같은 에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤 등과 같은 케톤 등이 포함된다. 그러나, 알콜 및 유기산과 같은 하이드록실성 용매와 아울러 디메틸포름아이드, 디메틸설폭사이드, 아크릴로나트릴 등과 같은 쌍극성 비양자성 용매는, 중간체인 모노포스포늄염의 용해도가 크면 반응이 더 진행하여 디포스포늄염을 형성하도록 이끌어질 수 있으며, 그러므로 본 발명 공정의 효율이 감소하기 때문에 사용하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 하이드록실성 용매는 유기할라이드와 같은 몇가지의 유기 1기능성 알킬화제와 선택적으로 반응할 수 있다. 따라서, 바람직한 유기용매는 불활성용매, 특히 탄화수소용매이다. 사용되는 용매의 양은 엄밀하게 중요한 것은 아니며, 단지 적어도 사용되는 고체 3급 폴리포스핀 출발물질의 양을 용해하는 데 충분한 양이 필요하다. 유기 3급 폴리포스핀 출발물질의 몰당 일반적으로 약 5내지 1000리터, 바람직하게는 약 10내지 약 100리터의 양으로 용매를 사용하는 것이 대부분의 목적에 충분하다.

본 발명공정의 단계 1반응은 일반적으로 유기 1기능성 알킬화제 및 유기 3급 폴리포스핀 출발물질의 반응성에 의해 지시되는 어떤 적합한 온도에서 진행된다. 또한 반응은 바라는 바에 따라 부압 또는

상승된 압력하에 진행되며, 바라는 어떤 적합한 반응용기내에서 진행될 수 있다.

일반적으로 반응온도는 약 주위온도내지 사용되는 특별한 용매의 비점까지 변화할 수 있다. 대부분의 경우에 약 20°C 내지 약 200°C의 온도가 적합하며 바람직한 온도는 약 60°C 내지 약 120°C이다. 또한, 반응 공기중에서 진행될 수 있기는 하지만 용액중의 포스핀 화합물이 서서히 공기 산화되어 포스핀 옥사이드로 변화되기 때문에 질소와 같은 불활성가스 대기중에서 진행시키는 것이 바람직하다. 또한 포함된 반응물은 교반등과 같은 통상적인 방법에 의해 완전히 혼합하는 것이 바람직하다. 일반적으로 반응은 상당히 빠르며, 반응의 진행 및 완결은 어떤 적합한 방법, 예를들면 박층크로마토그라피로 출발물질인 폴리포스핀의 소비를 측정하고, 사용한 용매에 불용성인 모노포스포늄염의 침전 형성을 가시적으로 판단하여 추적할 수 있으며, 침전된 염을 상술한 바와 같이 쉽게 회수할 수 있다.

본 발명 공정의 유기 3급 폴리포스핀 출발물질을 일반식 I 을 가지는 화합물이다.



(I)

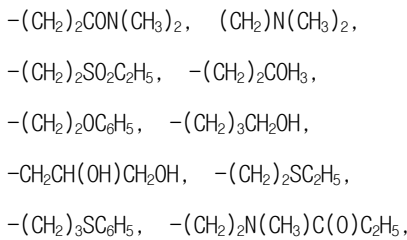
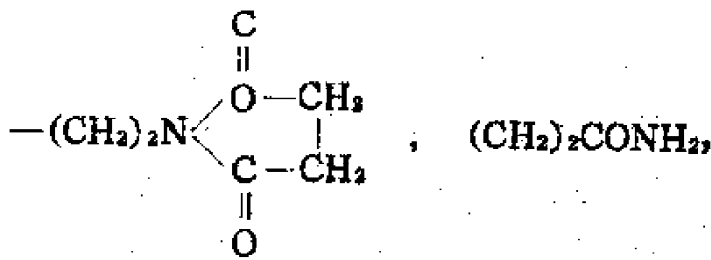
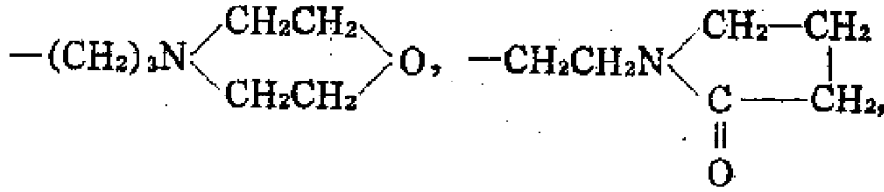
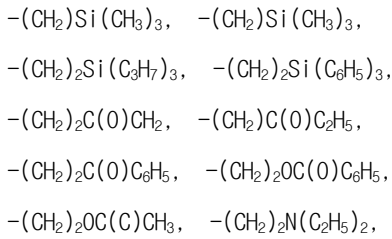
여기에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>, Y 및 a, b, c 및 d는 전술한 바와 같다. 이와 같은 형의 폴리포스핀 출발물질 및 /또는 이의 제조방법은 본 분야에서 잘 알려져 있다. 폴리포스핀 출발물질의 더욱 바람직한 형의 예 중에는 다음과 같은 일반식등을 가지는 화합물들이 있다.



가장 바람직한 폴리포스핀 출발물질은 일반식 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>PYPR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>의 비스포스핀이다.

상기 일반식의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>으로 표시되는 1가의 탄화수소기는 탄소원자 1내지 30을 함유하는 것을 포함하며 예를들면, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 아릴, 알카릴, 아르알킬 및 지환족기가 있다. 더욱 특정의 치환되지 않은 1가 탄화수소 기중에는 1급, 2급 및 3급 알킬기를 포함하는 알킬기(예를들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 3급-부틸메틸, 3급-부틸프로필, n-헥실, 아밀, 2급아밀등), 이릴기(예를들면, 페닐, 나프틸, 비페닐등); 아르알킬기(예를들면, 벤질, 페닐에틸, 트리페닐메틸에탄 등); 알카릴기(예를들면, 톨릴, 크실릴 등); 및 지환족기(예를들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로헥실메틸 등)가 언급될 수 있다. 추가로, 이와같은 1가 탄화수소기는 본 발명 공정에 과도한 부작용을 일으키지 않는 어떤 치환체에 의해 치환될 수 있다. 탄화수소기에 대하여 치환될 수 있는 적합한 치환제의 예로는 예를들면 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸 및 하이드록시기등과 아울러 -Si(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>과 같은 실릴기; -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>와 같은 아미노기; -C(O)R<sub>9</sub>와 같은 아실기; -C(O)OR<sub>9</sub>와 같은 카복시기; 및 -OC(O)R<sub>9</sub>와 같은 아실옥시기, -C(O)N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> 및 -N(R<sub>9</sub>)C(O)R<sub>9</sub>와 같은 아미노기, -SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>와 같은 설포닐기, OR<sub>9</sub>와 같은 에레르기, -SR<sub>9</sub>와 같은 티오닐 에레르기가 있으며, 여기에서 각 R<sub>9</sub>는 각각 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>에서 정의한 바와 같은 의미를 가지는 같거나 다른 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소기를 나타내며, 단 -N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub>와 같은 아미노치환체에 있어서, 각 R<sub>9</sub>는 함께 질소원자와 함께 이환기를 형성하는 2가의 유기기가교그룹을 나타낼수 있으며, -C(O)N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> 및 -N(R<sub>9</sub>)C(O)R<sub>9</sub>와 같은 아미도치환체에 있어서, N에 결합한 각 R<sub>9</sub>는 수소일 수 있다.

치환된 1가 탄화수소기의 예로는 플루오로페닐, 디플루오로페닐, 벤조일옥시페닐, 카보에톡시페닐, 아세틸페닐, 에톡시페닐, 페녹시페닐, 하이드록시페닐, 카복시페닐, 트리플루오로메틸페닐, 후릴, 피릴, 메톡시에틸페닐, 이세트아미도페닐, 디메틸-카바밀페닐 등과 마찬가지로 다음과 같은 것이 포함된다.



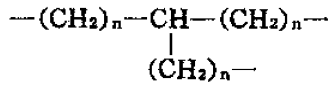
R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub> 로 표시되는 더욱 바람직한 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소기는 탄소원자 1내지 12를 갖는 알킬기이며, 가장 바람직한 기는 치환되지 않은 1가 탄화수소기이며, 가장 바람직한 아릴 기는 페닐이다.

일반적으로, 더욱 바람직한 유기 3급 비스포스핀 모노옥사이드와 아울러 더욱 바람직한 유기 3급 비스포스핀 출발물질은 (a) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 모두 아릴기를 나타내는 화합물, (b) R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>가 둘다 아릴기를 나타내며, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 둘다 알킬기를 나타내는 화합물, (c) R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>가 둘다 아릴기를 나타내고 R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>가 둘다 알킬기를 나타내는 화합물, 및 (d) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>가 둘다 아릴기를 나타내고 R<sub>4</sub>는 아릴기를 나타내는 화합물이다.

상기 일반식에서 Y로 표시되는 유기 가교그룹은 b 및 또는 d가 1인 경우에는 2가 기이고 또한 a가 1인 경우에는 3가 기이고 a가 0인 경우에는 2가 기임이 확실하다. 이와 같은 유기기는 탄소원자 1내지 30을 함유할 수 있으며, 탄화수소기, 산소를 함유한 탄화수소기(즉, 산소원자로 방해된 탄화수소기), 황을 함유한 탄화수소기(즉, 황원자로 방해된 탄화수소기) 및 질소를 함유한 탄화수소기(즉, 질소원자로 방해된 탄화수소기)로 이루어진 그룹중에서 선택될 수 있다. 이와 같은 기들은 탄소원자 1내지 12를 함유하는 것이 바람직하다. 2가 탄화수소기의 예에는 아릴렌기를 함유하는 알킬렌(예를 들면, 메틸렌페닐렌(-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 에틸렌페닐에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 페닐렌프로필페닐렌(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)등), 알킬리덴기(예를 들면, 에틸리덴(-CH=CH-)등) 등과 또한, 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌(-CH<sub>2</sub>-), 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 1,2-디메틸에틸렌, 3급-부틸렌, 네오펜틸렌, 2-메틸프로필렌, 헥실렌, 2-에틸헥실렌, 도데실렌, 에이코실렌 등), 아릴렌기(예를 들면, 페니렌, 디페닐렌 등)가 포함된다. 산소를 함유하는 탄화수소기의 예로는 알킬렌 옥시알킬렌기(예를 들면, 에틸렌옥시메틸렌(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>-), 프로필렌옥시메틸렌(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OCH<sub>2</sub>-), 에틸렌옥시에틸렌(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 1,2-비스(에틸렌옥시)에탄(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 프로필렌옥시프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-)등), 아릴렌옥시알킬렌기(예를 들면, 페닐렌옥시메틸렌(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>-)등)등이 포함된다. 황 또는 티오를 함유하는 탄화수소기의 예로는 알킬렌티오 알킬렌기(예를 들면, 에틸렌티오에틸렌(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 1,2-비스(에틸렌티오)에탄(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 에탄프로필렌티오메틸렌(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SCH<sub>2</sub>-), 프로필렌티오프로필렌(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-) 등), 알킬렌티오알킬렌기(예를 들면, 페닐렌티오메틸렌(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>-) 등)등이 포함된다.

아미노를 함유하는 탄화수소기의 예에는 알킬렌아미노알킬렌기(예를 들면, 메틸렌아미노메틸에틸렌(-

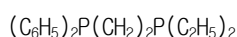
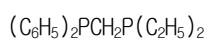
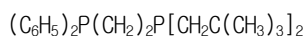
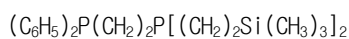
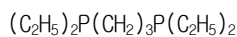
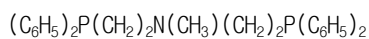
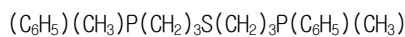
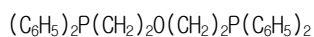
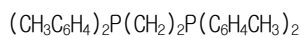
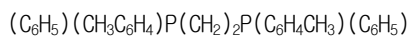
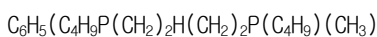
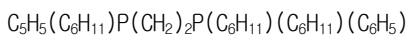
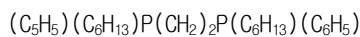
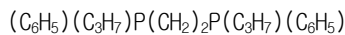
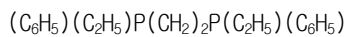
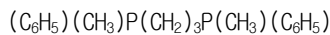
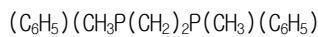
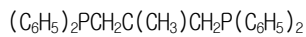
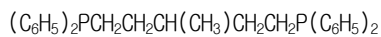
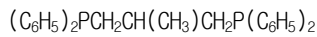
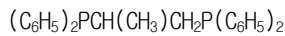
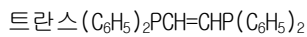
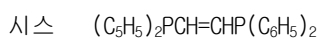
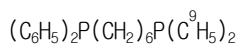
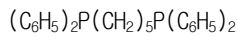
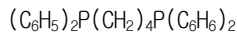
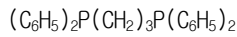
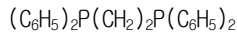
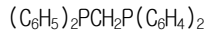
CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -), 에테렌아미노메틸에틸렌(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -), 1,2-비스(에틸렌아미노메틸)에탄(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -), 프로필렌아미노메틸프로필렌(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> -)등) 등이 있다. 3가기의 예

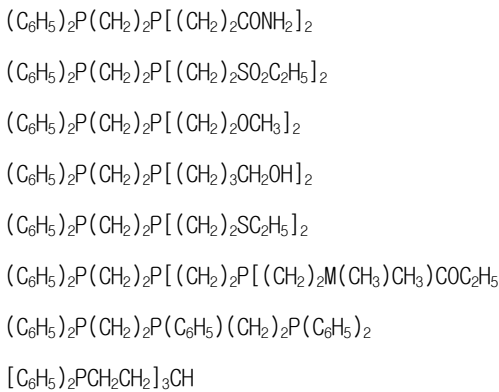
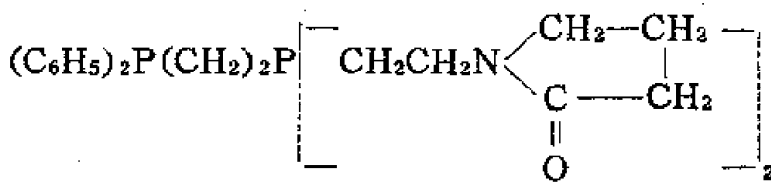
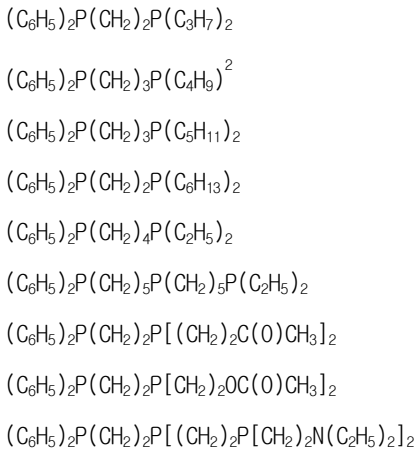


에는  $\text{(CH}_2\text{)}_n\text{---}$  과 같은 알킬렌기 등 포함되며, 여기에는 각 n은 각각 0내지 6의 수치를 가지며, 더욱 바람직하게는 1 내지 4이다.

Y가 2가 탄화수소기인 것이 바람직하며, 특히 탄소원자수 2내지 8을 함유하는 2가 알킬렌기가 바람직하다.

이와 같은 유기 3급 폴리포스핀 출발물질이 예에는 다음과 같은 것 등이 포함된다.



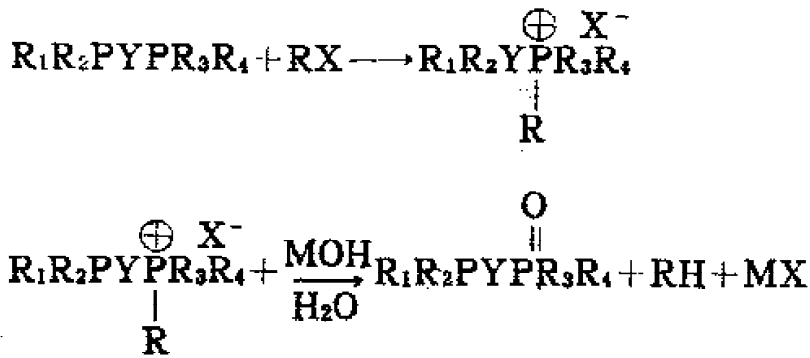


본 발명 공정에 사용될 유기 1기능성 알킬화제 출발물질은 3급 폴리포스핀 출발물질과 반응하고, 이의 모노포스포늄염을 형성할 수 있는 어떤 적합한 알킬화제를 포함한다. 이러한 알킬화제는 일반적으로 액체이며 사용되는 용매와 높은 혼합성을 갖는 것이 바람직하다. 유기 1기능성 알킬화제 예에는 1가 탄화수소 할라이드 등이 포함되며, 여기에서 1가 탄화수소는 탄소원자 1내지 30을 함유할 수 있고 알킬, 아릴, 아르알킬, 알카릴, 또는 사이클로알킬기가 바람직하다. 이와 같은 유기 1기능성 알킬화제 및 또는 이들의 제조 방법은 잘 알려져 있으며 예를들면,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$  등이 포함된다. 바람직한 1기능성 알킬화제는 1가 탄화수소 할라이드(예를들면, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드)이며, 특히 탄소원자 1내지 10을 갖는 알킬 및 아르알킬 할라이드이다. 가장 바람직한 1기능성 알킬화제는 벨질브로마이드이다.

본 발명 공정의 단계 1반응은 화학량적형 반응이기 때문에, 3급 폴리포스핀 출발물질의 몰당 1기능성 알킬화제 약 1몰을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 원한다면, 소량 또는 과량의 알킬화제를 사용할 수 있다. 물론, 알킬화제를 소량으로 사용하면, 미반응의 폴리포스핀 출발물질이 더 많아져 원하는 모노포스포늄염의 수율이 낮아질 수 있으며, 반면에 알킬화제를 과량 사용하면, 원치않는 디포스포늄염의 생성이 일어날 수 있다. 일반적으로 폴리포스핀 출발물질의 몰당 1기능성 알킬화제를 약 0.5내지 약 1.5몰의 양으로 사용하는 것이 대부분의 목적에 충분하다.

본 공정에 사용되는 특수한 1기능성 알킬화제 및 또는 특수한 폴리포스핀 출발물질은 매우 중요할 수 있다.

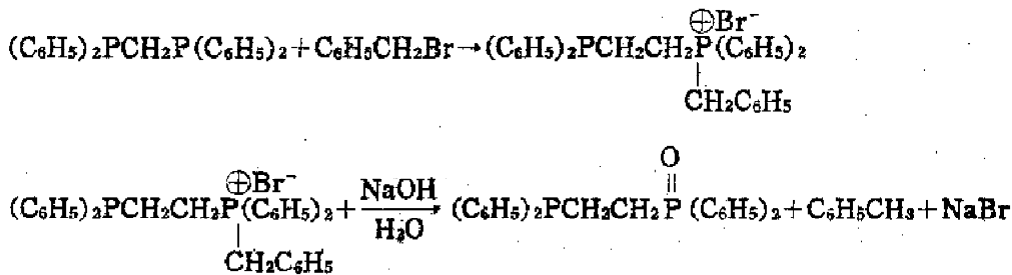
예를들면, 본 발명의 바람직한 2단계 주공정은 일반적으로 다음 식에 의해 설명할 수 있다.



여기에서, RX는 1기능성 알킬화제를 나타내며, MOH는 알킬수용액의 알칼리성 물질을 나타내고, 알킬화하여 모노포스포늄염 및 도는 공정에서의 생성물인 폴리포스핀 모노옥사이드의 포스포러스 옥사이드 그룹(P=O)에 대한 치환체를 형성하는 폴리포스핀 출발물질의 특수한 인원자는 사용하는 특수한 폴리포스핀 출발물질에 의해 조절될 수 있다. 예를들면, 다른 치환체는 인원자에 대하여 다른 친화도(즉, 결합력)를 가질수 있으며, 예를들면, 알킬포스포러스결합(예 CH<sub>3</sub>-P)는 페닐포스포러스(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-P) 결합보다 강하며, 순서적으로 페닐포스포러스 결합은 벤질포스포러스(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-P)결합보다 강하다.

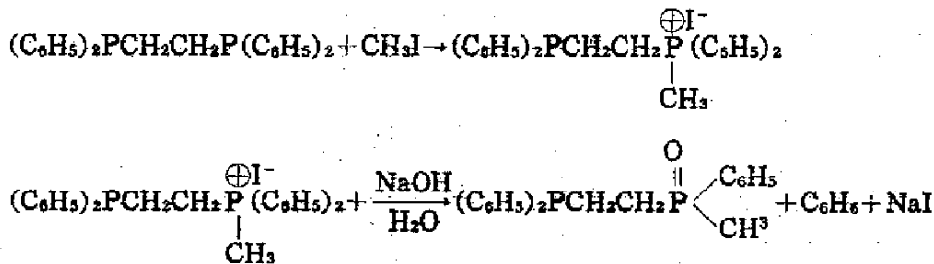
결과적으로, 알킬화제의 알킬화기가 모노포스포늄염의 알킬화 인원자에 대하여, 상술한 알킬화 인원자상에 존재하는 출발물질 치환기중의 어느 것과 같이 강하게 결합하지 않는 모노포스포늄염을 제공하는 알킬화제를 사용하여 가수분해에 의해 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 생성하는데, 상술한 생성물의 포스포러스 옥사이드 그룹상의 치환기는 아래 반응식에서 보는 바와 같이 모노포스포늄염의 알킬화 인원자상에 있는 출발물질 치환기와 상응한다

[반응도식 I]



역으로, 알킬화제의 알킬화기가 모노포스핀염의 알킬화 인원자에 대하여, 상술한 알킬화 인원자상에 있는 출발물질 치환기중의 어느 것보다 강하게 결합되는 모노포스핀 염을 제공하는 알킬화제의 사용으로 가수분해에 의한 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 생성하는데, 상술한 생성물의 포스포러스 옥사이드 그룹상에 있는 치환기중의 하나는, 하기 반응식에서 보는 바와 같이 모노포스포늄염의 알킬화 인원자상에 있는 두개의 출발물질 치환기중에서 더 약한 것으로 치환되는 사용된 알킬화제의 알킬화기를 나타낸다.

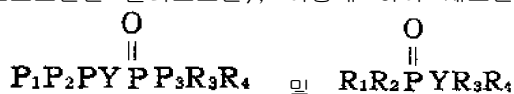
[반응도식 II]



물론, 인에 대하여 여러가지 가지고 있는 치환 친화력의 차이는, 원하는 바에 따라 여러가지 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드의 제조를 위한 광범한 공정을 제공하기 때문에, 본 발명의 주공정의 이점이다. 예를들여, 이와 같은 공정 범위는, 손쉽게 이용할 수 있는 비스포스핀 출발물질에 상응하는 원하는 비스포스핀모노옥사이드의 손쉬운 제조방법을 제공하여 아울러 비록 상응하는 비스포스핀 출발

물질을 쉽게 이용할수는 없지만 더욱 쉽게 이용할 수 있는 다른 출발물질을 간단히 사용하여 원하는 어떤 비스포스핀 모노옥사이드 생성물을 제조하고 원하는 비스포스핀 모노옥사이드로 전환시키는 손쉬운 방법을 제공한다(예 상기 반응도식 11).

또한 아릴그룹보다 인원자를 더 친핵성으로 하는 알킬기와 같은 여러가지 포스핀 결합기의 전자 농후성에 기인하여 본 발명 공정의 단계 1에 사용되는 유기 1기능성 알킬화제는, 폴리포스핀 출발물질 내의 대부분의 알킬기를 함유하는 인원자와 반응하기 위한 큰 친화성을 가지고 있게됨이 확실하다. 그러므로 만일 비대칭적인 폴리포스핀 출발물질이 사용되면(즉, 적어도 하나의 인원자상에 있는 치환체그룹이 적어도 하나의 다른 인원자상에 있가 치환체 그룹과 같지 않으며, 예를들면 P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>P와 R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P 그룹이 같지 않고 서로 다른 비스포스핀인 폴리포스핀), 이렇게 하여 제조된 모노포스포늄염은 폴리



포스핀 모노옥사이드. 예를들면, P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>PYP P<sub>3</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 및 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>P YR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 와 같은 비스포스핀의 혼합물의 가수분해로 생성된 다른 모노포스포늄 염의 혼합물일 수 있다. 그러나, 이와 같은 혼합물 내에서 대부분의 모노포스포늄염(제조된 염생성물의 적어도 50중량% 이상인 것)은, 알킬화제에 의하여 알킬화된 인원자가, 아릴 치환체에 비하여 더 큰 친핵성을 나타내는 치환체 예를들면 대부분의 알킬 치환체를 많이 함유하는 비대칭적 폴리포스핀 출발물질내의 인원자와 상응하는 모노포스포늄염이다. 또한 이러한 모노옥사이드 생성혼합물은 사용된 폴리포스핀 출발물질이 대칭인 경우에는(즉, 폴리포스핀의 각 인원자상의 치환체가 같은 것으로 예를들면 P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>P와 R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P그룹이 동일하며 서로 상응하는 비스포스핀) 나타나지 않는다. 이러한 경우에, 원하는 단일의 폴리포스핀 모노옥사이드 화합물의 정량적인 양을 선택적으로 높게 얻는 것은 본 발명의 공정에 의하여 제조될 수 있다.

그러므로, 본 발명 공정의 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물은 필수적으로 단일 폴리포스핀 모노옥사이드 화합물 또는 다른 개개의 폴리포스핀 모노옥사이드 화합물로 이루어질 수 있으며, 이와 같은 혼합물중의 모노옥사이드는 원한다면, 분별결정, 증류 등과 같은 적합한 방법에 의해 분리될 수 있다. 또한, 여러가지 인결합 치환기사이에서 전자농후성의 차이와 아울러, 여러치환기 및 인사이의 친화성(결합력)의 차이는 본 분야에서 숙련된 사람에게는 가능한 몇가지의 통상적인 예비실험에 의해서 간단하게 측정될 수 있으며, 그러므로 본 발명공정의 목적에 따라서 조절을 잘 할수 있다.

본 발명의 공정중 단계 2는 단계 1에 따라 생성된 모노포스포늄 염을 회수하여 알칼리 수용액으로 계속해서 가수분해하는 것을 포함한다. 가수분해는 바람직한 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물을 형성하는 손쉬운 정량적인 반응이다. 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드는 여과와 같은 어떤 적합한 통상적인 방법에 의해 수용성 반응 생성물의 혼합물로부터 쉽게 분리 및 회수할 수 있는 공기중에서 안정한 고체이다. 바람직한 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물은, 바람직하다면, 과량의 염기를 제거하기 위하여 물로 세척하고 건조시키며, 필요하다면, 화학적으로 고도로 순수한 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 샘플을 수득하기 위하여 알코올과 같은 어떤 통상적인 방법으로서 재결정 까지도 할 수 있다.

가수분해 반응은 어떤 적합한 통상적인 가수분해 방법으로 진행시키며 단순히 중간물질인 모노포스포늄염(습윤성이나 불용성인 분말)을 다른 고체물, 즉 바람직한 비습윤성 및 소수성인 3급 폴리포스핀 모노옥사이드로 가수분해하는 것을 포함한다.

가수분해 조건은 엄밀하게 중요한 것은 아니며, 반응온도, 사용한 반응물의 농도 및 형태에 따라 광범위하게 변할 수 있다.

알칼리수용액에 적합한 알칼리성 물질은 그룹 I 및 그룹 IIa 통상적인 염기(즉 하이드록사이드 및 카보네이트)중의 어느 것을 포함한다. 이와 같은 염기의 예에는 알칼리금속, 알칼리성 토금속 및 암모늄 하이드록사이드 및 카보네이트(예 : 나트륨 비가보네이트, 나트륨 카보네이트, 나트륨하이드록사이드, 칼륨하이드록사이드, 리튬하이드록사이드, 세슘하이드록사이드, 칼슘하이드록사이드, 암모늄하이드록사이드 등)가 있다. 바람직한 알칼리성 물질은 나트륨하이드록사이드이다.

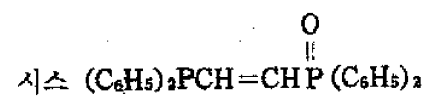
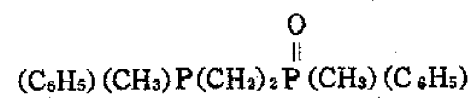
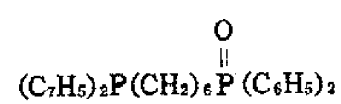
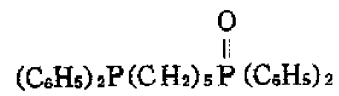
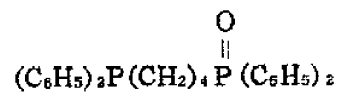
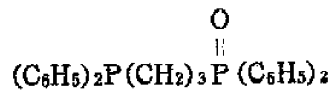
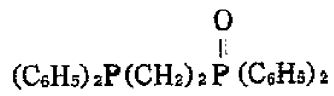
알칼리성 염기물질인 모노포스포늄 염의 음이온 제거제(Scavenger)이다. 물론 적어도 가수분해되어야 할 모노포노포스포늄 염의 존재하는 모든 음이온을 제거하기 위하여 필요한 알칼리성 물질의 화학량론적 당량(Stoichiometric equivalent amount)과 관련하여 더 소량 또는 더 다량의 알칼리성 물질을 사용한 개개의 알칼리성 물질의 용해도 한계까지 사용할 수 있지만, 사용한 개개의 알칼리성 물질의 용해도 한계까지 바람직한 폴리포스핀 모노옥사이드의 최적수율을 수득하기 위하여 이와 같은 알칼리성 물질의 화학량론적 당량보다 과량을 사용하는 것이 바람직하다. 그러므로 수용액중 알칼리성 물질의 농도는약0.1내지 30중량%까지의 범위에서 변한다.

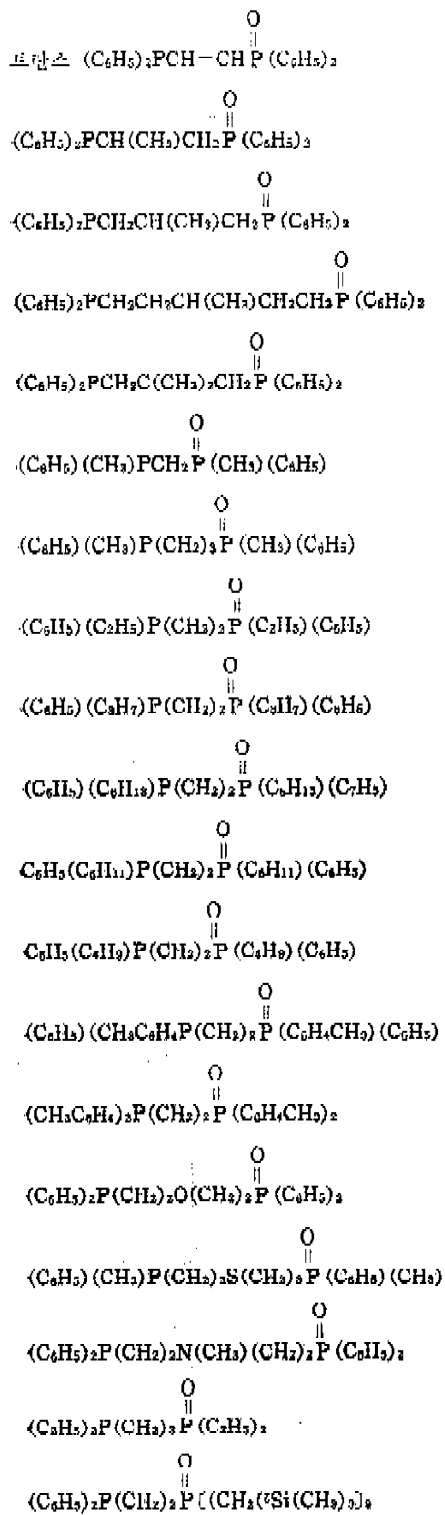
일반적으로 약 1내지 20중량% 및 바람직하게 약 5 내지 10중량%의 알칼리성 농도를 함유하는 알칼리 수용액이 대부분의 목적에 충분하다. 마찬가지로 사용한 물의 양은 엄밀하게 중요한 것은 아니며 단지 적어도 모노포스포늄 염을 이의 바람직한 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물로 가수분해하는데 필요한 물의 양이 명백히 요구된다. 일반적으로 이와같이 물을 화학량론적 양보다 과량을 사용하는 것이 바람직하다. 약 100% 화학량론적 과량내지 약 10,000% 화학량론적 과량 또는 그 이상의 범위인 물의 양을 사용한다. 가장 바람직한 물의 양은 물론 통상적 실험으로써 결정할 수 있다.

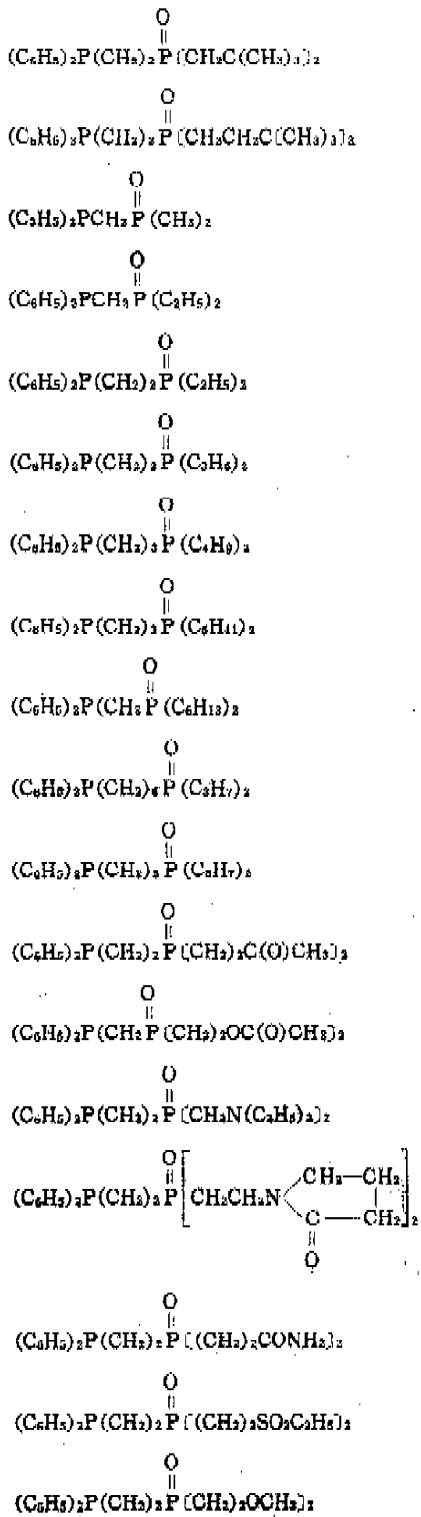
본 발명의 공정중 단계2의 가수분해 반응은 일반적으로 단순히 중간체인 모노포스포늄 염의 반응성에 따라 어떤 적합한 온도에서 진행시킬 수 있다. 그러므로 가수분해는 바람직한 대기압 이하, 대기압 또는 가압상태 및 어떤 적합한 반응용기내에서 진행시킬 수 있다. 일반적으로 대부분의 모노포스포늄 염은 주위 온도 조건하에서 쉽게 가수분해한다. 약 20내지 약 100℃범위의 온도가 대부분의 예에 적합한다. 더우기, 가수분해는 공기중에서 진행시킬 수 있지만, 폴리포스핀의 공기중 산화를 피하기 위하여 질소와 같은 불활성 가스 대기하에 진행시키는 것이 바람직하다. 포함된 반응물을 완전히 혼합하는 것이 더욱 바람직하며, 교반과 같은 통상적인 방법으로써 행할 수 있다. 일반적인 가수분해 반응은 매우 신속하고 이의 진행 및 완결은 박층 크로마토그래피 및 전술한 바와 같이 쉽게 회

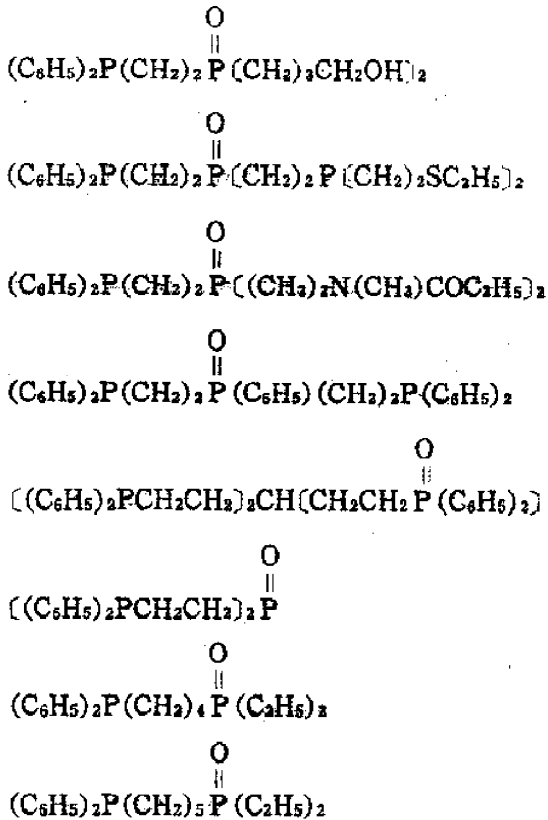
수할 수 있는 바람직한 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 고체형성의 증거가 되는, 포스핀 염출발 물질의 소모와 같은 어떤 적합한 방법에 따른다.

본 발명 공정에 의해 유도되는 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드는 다음을 포함한다. 즉,









본 발명의 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물은 알데히드 및 알콜을 제조하기 위한 불포화 화합물(예, 올레핀)의 수소화 및 하이드로포르밀화, 산을 제조하기 위한 알콜의 카보닐화, 고급알콜을 제조하기 위한 알콜의 동족체화 등과 같은 균질성 전이금속 촉매반응의 인 리간드로써의 광범한 유용성을 가지고 있으며, 이것은 최근에 출원된 미합중국 특허원 제 호(Docket 13036)(제목, "Hydroformylation Process Using Bisphosphine Monooxide Ligands")에 예시되었고, 여기에 참조용으로 사용하였다.

다음 실시예는 본 발명에 대한 상세한 설명이며 이로써 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 다른 지시 사항이 없는 한 본 명세서에서 사용한 모든 부(部), % 및 비율은 중량기준이다.

[실시예 1내지 6]

유기 디3급 비스포스핀 모노옥사이드 계열은 하기의 일반적인 방법에 따라 다른 비스포스핀 출발물질로부터 제조한다.

단계 1

질소기류하의 기계적 교반기, 온도계, 질소 유입구 및 응축기가 부착된 1리터 건조 3지 플라스크를 가스를 구축한 무수 톨루엔중에 용해한 유기 디3급 비스포스핀으로 충전한 후 벤질브로마이드를 충전한다. 각예에서는 비스포스핀 출발물질 0.1몰당 비스포스핀 및 벤질브로마이드의 등 몰량 및 톨루엔 50ml를 사용한다. 혼합물을 약80℃로 가열하면 곧 백색의 모노포스포늄 염 침전물이 형성된다. 다음 박층 크로마토그래피 및 디3급 비스포스핀 출발물질의 소모를 감지하는 과정을 진행시킨다. 반응이 완결(약6내지 8시간)되면 반응혼합물을 실온으로 냉각하고 형성된 고체 모노포스포늄염을 여과한다. 모노포스포늄 염을 톨루엔 50ml로 3회 세척하고 진공하에 건조시킨다.

단계 2

상기의 단계 1에 따라 생성된 모노포스포늄 염을 질소하에서 기계적 교반기, 온도계, 질소 유입구 및 응축기가 부착된 3지 플라스크에 충전한 후 물중에 나트륨하이드록사이드 10중량%를 용해한 가스를 구축한 용액을 충전한다. 각 예에서는 모노포스포늄 염 0.1몰당 나트륨 하이드록사이드 수용액 50ml를 사용한다. 혼합물을 2시간동안 격렬히 교반하고, 수욕중에서 50 내지 60℃로 온화하게 가열한다. 이같은 조건하에서 출발고체 모노포스포늄 염(습윤성이나 불용성인 분말)은 다른 고체, 즉 비 습윤성인 소수성 유기 디3급 비스포스핀 모노옥사이드 고체로 가수분해된다. 실온으로 냉각한 후 여과하여 비스포스핀 모노옥사이드 생성물을 회수하고, 과량이 나트륨 하이드록사이드를 제거하기 위하여 다량의 물로 세척한다. 진공하에서 건조시키고 이소프로판올로 재결정한다.

각 예에서 사용한 출발 유기 디3급 비스포스핀, 이의 중간물질 모노포스포늄 염 및 상응하는 유기 디3급 비스포스핀 모노옥사이드 생성물은 다음 표 1에 제시된다.

[표 1]

| 실시예 번호 | 비스포스핀 (grams)                                | 벤질브로마이드 (grams) | 모노포스포늄 염 (grams)   | 비스포스핀 모노옥사이드   | GRAMS<br>조물질 재결정물질 |
|--------|--|-----------------|--|--|--------------------|
| 1.     | $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$<br>(76.88g)     | 32.21g          | $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$<br>108.65g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$CH_2C_6H_5$                | $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$<br>  <br>O                | 50.1g 42.03g       |
| 2.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$<br>(79.6g)  | 34.21g          | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2$<br>106.07g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$P(C_6H_5)_2$<br> <br>$CH_2C_6H_5$ | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$<br>  <br>O            | " 66.98g           |
| 3.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2$<br>(58.68g) | 24.35g          | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_3$<br>70.52g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$P(C_6H_5)_2$<br> <br>$CH_2C_6H_5$  | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_3$<br>  <br>O<br> <br>$P(C_6H_5)_2$ | " 46.3g            |
| 4.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_4P(C_6H_5)_2$<br>(85.2g)  | 34.2g           | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_4$<br>108.43g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$P(C_6H_5)_2$<br> <br>$CH_2C_6H_5$ | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_4$<br>  <br>O<br> <br>$P(C_6H_5)_2$ | 73.4g 66.81g       |
| 5.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_5P(C_6H_5)_2$<br>(33.5g)  | 13.02g          | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_5$<br>33.72g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$P(C_6H_5)_2$<br> <br>$CH_2C_6H_5$  | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_5$<br>  <br>O<br> <br>$P(C_6H_5)_2$ | " 24.1g            |
| 6.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_6P(C_6H_5)_2$<br>(23.25g) | 8.76g           | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_6$<br>24.53g<br>$\oplus Br^-$<br> <br>$P(C_6H_5)_2$<br> <br>$CH_2C_6H_5$  | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_6$<br>  <br>O<br> <br>$P(C_6H_5)_2$ | 15.7g 14.5g        |

[실시예 7내지 8]

실시예 1내지 7에서 설명한 방법에 따라, 구조식  $(C_6H_5)_2PCH=CHP(C_6H_5)_2$  의 시스 및 트랜스 비스포스핀 출발물질을 벤질브로마이드와 반응시켜 이에 상응하는 모노포스포늄 염을 형성한 후, 가수분해하여 일

반식  $(C_6H_5)_2PCH=CHP(C_6H_5)_2$  의 상응하는 시스 및 트랜스 비스포스핀 모노옥사이드 생성물을 수득한다.

상기의 실시예 1내지 8의 각 비스포스핀 모노옥사이드 생성물의 구조는 다음 표 2에서와 같이 이의 포스포러스 -31- NMR, IR 및 Mass 스펙트럼 데이터로 확인 및 특정된다.

[ 표 1 ]

인-31 및 스펙트럼데이터

| 실시예 번호 | 비스포스핀 모노옥사이드 생성물                    | $\delta^*p$ | $\delta^*p=0$ | p-p  | m/e°     |
|--------|-------------------------------------|-------------|---------------|------|----------|
| 1.     | $(C_6H_5)_2PCH_2P(O)(C_6H_5)_2$     | -28.73      | 27.24         | 49.5 | 400(416) |
| 2.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(O)(C_6H_5)_2$ | -12.41      | 31.65         | 48.3 | 414(430) |
| 3.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(O)(C_6H_5)_2$ | -18.60      | 29.84         | 0    | 428(444) |
| 4.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_4P(O)(C_6H_5)_2$ | -16.98      | 30.08         | 0    | 442(458) |
| 5.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_5P(O)(C_6H_5)_2$ | -16.27      | 31.30         | 0    | 456(472) |
| 6.     | $(C_6H_5)_2P(CH_2)_6P(O)(C_6H_5)_2$ | -16.55      | 30.73         | 0    | 470(486) |
| 7.     | $(C_6H_5)_2PCH=CHP(O)(C_6H_5)_2$    | -18.87      | 34.00         | 24.4 | 412(428) |
|        | 시스                                  |             |               |      |          |
| 8.     | $(C_6H_5)_2PCH=CHP(O)(C_6H_5)_2$    | -5.76       | 21.43         | 19.6 | 412(428) |
|        | 트랜스                                 |             |               |      |          |

a. 외부인산에 대한 ppm단위의 케미카 쉬프트

용매 : 메틸렌 클로라이드 마이너스 표시는, 인산에 대한 고자장(upfield) 쉬프트를 나타낸다.

b. 헤르프단위의 장거리(long rang)-커플링 상수

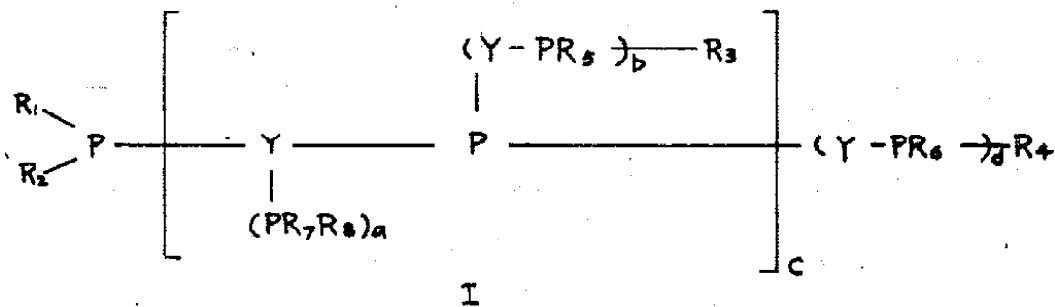
c. 이온화가스로서 이소부탄을 사용한 화학적 이온화 질량 스펙트로메트리에 의해 얻은 분자이온. 괄호안을 각각의 비스-포스핀 디옥사이드(미량)의 분자이온이다.

본 발명의 여러가지 변형 및 변이는 본 분야에서 숙련된 사람에게 명백하며, 이와 같은 변형 및 변이는 본 출원의 사전검토 및 첨부된 특허청구범위의 의의 및 범주내에 포함된다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

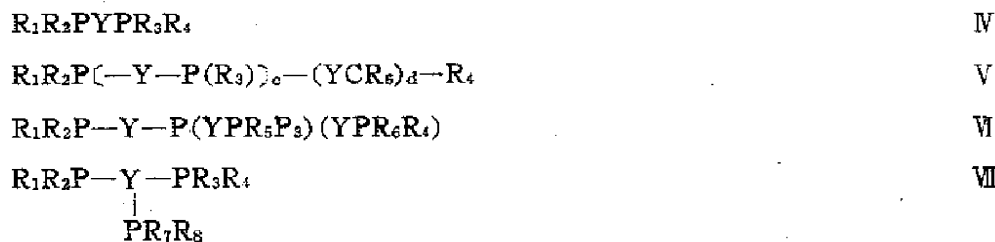
다음 일반식 I의 유기 3급 폴리포스핀 화합물을 불활성 유기용매의 존재하에서, 유기 1기능성 알킬 화제(제1가 탄화수소 할라이드 및 1가 탄화수소 설페이트로 이루어진 그룹중에서 선택된 탄소원자 1 내지 30을 함유하는 알킬화제)와 반응시켜 상술한 유기 3급 폴리포스핀 화합물의 불용성 모노포스포늄 염을 제조하고, 상술한 염화합물을 알칼리 수용액으로 가수분해하여 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물(여기에서 상술한 모노옥사이드 생성물의 산소화 인 원자는 상술한 모노포스포늄염의 알킬화 인원자에 상응한다)을 제조하고 생성된 모노옥사이드 생성물을 회수함을 특징으로 하여 유기 3급 폴리포스핀 모노옥사이드를 제조하는 방법.



여기에서, 각 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 같거나 다르며, 탄소원자 1내지 30을 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소를 나타내며, 각 Y는 탄화수소기, 산소함유 탄화수소기, 질소함유 탄화수소기 및 황함유 탄화수소기로 이루어진 그룹에서 선택된 탄소원자 1내지 30을 함유하는 같거나 다른 유기 가교그룹을 나타내고, a, b 및 d는 각각 0 또는 1을 나타내며, c는 1내지 3의 정수를 나타낸다.

**청구항 2**

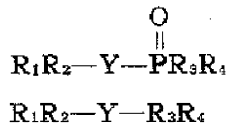
제1항에 있어서, 유기 3급 폴리포스핀 화합물이 아래 일반식 IV, V, VI 및 VII로 이루어진 그룹중에서 선택된 폴리포스핀이고, 상술한 알킬화제가 알킬클로라이드, 알킬브로마이드, 알킬요오다이드, 아르알킬클로라이드, 아르알킬브로마이드 및 아르알킬 요오다이드로 이루어진 그룹중에서 선택된 탄소원자 1내지 10을 갖는 1가 탄화수소 할라이드인 방법.



여기에서, 각 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 탄소원자 1내지 12를 함유하는 알킬기 및 탄소원자 6내지 12를 함유하는 아릴기로 이루어진 그룹중에서 선택된 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소기이고, c는 1내지 3의 값을 가지며, d는 1의 값을 가지고, Y는 탄소원자 2내지 8을 함유하는 알킬렌 가교그룹이다.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 유기 3급 폴리포스핀 출발물질로 일반식 III.의 비스포스핀 화합물을 사용하여 일반식 II의 유기 3급 비스포스핀 모노옥사이드를 제조하는 방법.



II

III

**청구항 4**

제3항에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 치환되지 않은 1가 탄화수소기인 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>를 알킬 및 페닐기로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 페닐기인 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 1가 알킬화제가 벤질브로마이드인 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 1가 알킬화제가 벤질브로마이드인 방법.

**청구항 9**

제2항에 있어서, 사용된 유기용매가 유기 3급 폴리포스핀은 용해하며, 1가 알킬화제는 혼화되고, 모노포스포늄 염은 불용인, 불활성 탄화수소 용매인 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 모노포스포늄염의 제조반응 및 폴리포스핀 모노옥사이드 생성물의 제조반응이 둘다 불활성 가스 대기중에서 진행하며, 사용되는 알칼리 수용액이 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 하이드록사이드 및 카보네이트로 이루어진 그룹중에서 선택한 알칼리성 물질의 수용액인 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 알칼리 수용액이 수용성 나트륨 하이드록 사이드인 방법.