



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490065 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200780026426.2

(22) 申请日 2007.07.03

(30) 优先权数据

06117037.9 2006.07.12 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/056685 2007.07.03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/006735 DE 2008.01.17

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·巴默 T·埃克特纳 W·塞格尔

H·鲁肯 P·朴法布 J·沙伊德尔

A·莱特纳 A·格拉斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07F 9/48(2006.01)

(56) 对比文件

US 4661615 A, 1987.04.28, 说明书第1栏第14行至第22栏第53行.

WO 01/32666 A1, 2001.05.10, 说明书第1页第6行至第10页第14行.

CN 1622948 A, 2005.06.01, 说明书第1页第1段至第82页第2段.

WO 2005/063781 A1, 2005.07.14, 说明书第1页第3行至第36页第8行.

Stephen D. Pastor, et al.. Sterically Hindered Phosphonites. 《Phosphorus and Sulfur》. 1985, 第22卷(第2期), 169-176.

G. E. Herberich, S. Moss. 1, 1'-Bis(methylphenylphosphanyl)ferrocene: Synthesis and Complexes with the Tetracarbonylchromium Fragment. 《Chem. Ber.》. 1995, 第128卷 689-693.

审查员 张建英

权利要求书1页 说明书5页

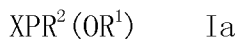
(54) 发明名称

制备含卤素的有机磷化合物的方法

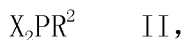
(57) 摘要

本发明涉及一种制备通式 $XPR^2(OR^1)$ (Ia) 的化合物的方法, 其中 X 为氯、溴或碘, R^1 为有机基团, 该方法通过使其中 X 如上所定义且 R^2 为有机基团的通式 X_2PR^2 (II) 的化合物与其中 R^1 如上所定义的通式 R^1OH (III) 的化合物反应得到混合物 IV, 其中 a) 在 50-240°C 的温度和 0.001-0.9 巴的压力下进行补充反应, b) 从混合物 IV 中, 将化合物 (Ia) 从化合物 $PR^2(OR^1)_2$ (Ib) 和任选从化合物 II 中分离出来和 c) 将化合物 (Ib) 和任选未反应的化合物 II 返回合成阶段。

1. 一种制备通式 Ia 的化合物的方法,其通过使通式 II 的化合物与通式 III 的化合物反应得到混合物 IV,



其中 X 为氯、溴或碘,



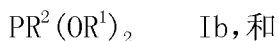
其中 X 如上所定义,



其中 R^1 和 R^2 为苯基,其可以在邻位、间位和 / 或对位上被烷基或烷氧基取代,其中

a) 在 50-240°C 的温度和 0.001-0.9 巴的压力下进行补充反应,其中补充反应定义为:在不连续程序中将反应物放在一起之后,接着进行所述补充反应

b) 从混合物 IV 中,将化合物 Ia 从化合物 Ib 和任选地化合物 II 中分离出来



c) 将化合物 Ib 和任选地未反应的化合物 II 返回合成阶段。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在一部分反应混合物的回流下,在高于化合物 II 和 III 的沸点的温度下进行补充反应。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在一部分反应混合物的回流下,在低于化合物 Ia 和 Ib 的沸点的温度下进行补充反应。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中在一部分反应混合物的回流下,在低于化合物 Ia 和 Ib 的沸点的温度下进行补充反应。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 R^1 为邻叔丁基苯基。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 X 为氯。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 R^2 为苯基。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其中 R^2 为苯基。

9. 根据权利要求 1-4 或 6 中任一项所述的方法,其中补充反应在 120-200°C 的温度下进行。

10. 根据权利要求 1-4 或 6 中任一项所述的方法,其中补充反应在 0.005-0.4 巴的压力下进行。

制备含卤素的有机磷化合物的方法

[0001] 本发明涉及一种制备式 Ia 的含卤素的有机磷化合物的改进方法：

[0002] $XPR^2(OR^1)$ Ia,

[0003] 其中 X 为卤素, R^1 和 R^2 为有机基团。

[0004] 根据 WO 01/32666A1 (DE 19953048) 可知, 在 10-200°C 和大气压下, 式 III 的化合物与式 IV 的化合物反应能够制备式 I 或 II 的含卤素的有机磷化合物：

[0005] $X_{(1-a)}R_a^2 P(OR^1)_2$ I

[0006] $X_{(2-a)}R_a^2 P(OR^1)$ II

[0007] $X_{(3-a)}R_a^2 P$ III

[0008] R^1OH IV

[0009] 其中 X 可以为卤素, R^1 和 R^2 可以为有机基团, a 可以为 0 或 1。这样得到包含化合物 I 和 II 的混合物 V。将化合物 I 和 II 彼此分离。如果化合物 I 是目标产物, 则将化合物 II 返回到合成步骤中。如果化合物 II 是目标产物, 则将化合物 I 返回到合成步骤中。

[0010] 由化合物 III (其中 a = 1) 制备化合物 II (其中 a = 1) 时的不利之处是反应物 R^1OH 在大气压下操作时不完全反应。如果用蒸馏后处理反应产物来分离目标产物, 那么未反应的含卤素的有机磷化合物 II (a = 1) 与化合物 R^1OH 反应形成氯化氢, 并增加了必须返回的产物的量。此外, 还必须从氯化氢中纯化目标产物 II。

[0011] 本发明的目标是避免这些不利之处。本发明的目标是获得尽可能高的目标产物 Ia 的产率, 使待返回的产物 Ib 的量最小化并简化反应产物的后处理和产物 Ib 的返回。

[0012] 这些目标在制备通式 Ia 的化合物的方法中实现, 其通过使通式 II 的化合物与通式 III 的化合物反应得到混合物 IV,

[0013] $XPR^2(OR^1)$ Ia

[0014] 其中 X 为氯、溴或碘, R^1 为有机基团,

[0015] X_2PR^2 II,

[0016] 其中 X 如上所定义, R^2 为有机基团,

[0017] R^1OH III,

[0018] 其中 R^1 如上所定义, 其中

[0019] a) 在 50-240°C 的温度和 0.001-0.9 巴的压力下进行补充反应,

[0020] b) 从混合物 IV 中, 将化合物 Ia 从化合物 Ib 和如果合适化合物 II 中分离出来：

[0021] $PR^2(OR^1)_2$ Ib, 和

[0022] c) 将化合物 Ib 和如果合适未反应的化合物 II 返回到合成阶段。

[0023] 可以不连续地或连续地进行反应, 优选作为间歇方法的不连续反应。

[0024] 在不连续的间歇程序中, 可以首先引入化合物 III 并加入化合物 II。但是优选首先引入化合物 II 并加入化合物 III。化合物 III 的加入速率依赖于能够多快除去形成的氯化氢。

[0025] 供料 II 和 III 可以在 50-240°C、优选 80-210°C、尤其优选 120-200°C 的温度和环境压力下反应。反应物在一起的时间一般持续 0.5-10 小时、优选为 1-5 小时。

[0026] 原料 II 与原料 III 的摩尔比一般为 1.5 : 1, 优选为 1.3 : 1, 尤其优选为 1 : 1。

[0027] ● 补充反应

[0028] 在不连续程序中将反应物放在一起之后, 接着进行补充反应。反应在该期间完成。这在 50-240 °C、优选 80-210 °C、尤其优选 120-200 °C 的温度和 0.001-0.9 巴、优选 0.003-0.5 巴、尤其优选 0.005-0.4 巴的压力下进行。

[0029] 进行反应以使得在整个补充反应期间, 优选在补充反应的某些期间, 使用高于两种原料 II 和 III 的沸点且低于反应产物 Ia 和 Ib 的沸点的温度。此处优选在原料 II 和 III 的回流下操作。

[0030] 在本发明方法一个特别优选的实施方案中, 逐步降低补充反应期间的反应压力, 以保持原料 II 和 III 的沸腾。

[0031] 该程序能够获得大于 97%, 优选大于 98%, 尤其优选大于 99% 的原料 III 的转化率。这样便于反应混合物的蒸馏后处理, 因为此时反应混合物仅由组分 Ia、Ib 和如果合适 II 组成。此外, 在蒸馏后处理中不再进一步显著形成 HCl。

[0032] 然后将反应混合物后搅拌 0.5-15 小时, 优选 1-12 小时, 尤其优选 1.5-10 小时。

[0033] 可以有利地以气体形式分离出并中和反应过程中形成的在反应条件下为气体形式的卤化氢, 或者可以作为供料送到本身已知的化学方法。

[0034] ● 反应产物的后处理

[0035] 在蒸馏后处理过程中, 首先从得到的反应产物中蒸馏出未反应的化合物 II, 然后蒸馏出目标产物 Ia。化合物 Ib 作为底部产物获得。

[0036] ● 化合物 Ib 的返回

[0037] 在可以进行合成的不连续的间歇程序中, 例如在具有附带柱的反应容器中, 化合物 Ib 作为高沸点组分保留在反应容器中。补加化合物 II 或化合物 II 和 Ia 的混合物, 以及化合物 III。可以在与开始于作为原料的化合物 II 和 III 的反应条件相同的反应条件下, 进行返回反应产物的制备化合物 Ia 的反应。

[0038] 由于可以返回化合物 Ib, 且只生成少量的其它副产物, 因此可以高产率获得目标产物 Ia。

[0039] 式 I 至 III 中合适的有机基团 R¹ 和 R² 彼此独立, 有利地为烷基以及尤其为芳基。

[0040] 合适的烷基为 C₁-C₁₈ 烷基, 优选 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其优选 C₁-C₈ 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和异构戊基、正己基和异构己基, 或 C₃-C₁₂ 环烷基, 优选 C₄-C₈ 环烷基, 尤其优选 C₅-C₇ 环烷基, 例如环戊基或环己基, 其中环烷基可以带有线性烷基或其它环烷基或芳基, 并且烷基可以带有环烷基或芳基取代基。

[0041] 这些烷基可以带有其它官能团, 例如 C₁-C₈ 烷氧基、1- 或 2- 萘氧基、苯氧基、二氨基、巯基或卤素如氯、溴或碘。优选烷基不带有官能团。

[0042] 在具有至少 2 个碳原子、优选具有至少 3 个碳原子的烷基中, 一个碳原子可以被如氧、氮或硫的其它原子取代。在具有至少 4 个碳原子、优选具有至少 5 个碳原子的烷基中, 一个或两个碳原子可以被一个或两个相同或不同原子如氧、氮或硫取代。优选烷基不被取代。

[0043] 合适的芳基为杂环, 优选为同素环, 例如 1- 和 2- 萘基, 优选苯基。

[0044] 这些芳基可以带有其它官能团, 例如 C₁-C₈ 烷氧基、1- 或 2- 萘氧基、苯氧基、二氨基

基、巯基或卤素如氯、溴或碘。

[0045] 这些芳基可以带有烃基。合适的烃基为 C_1-C_{18} 烷基, 优选 C_1-C_{12} 烷基, 尤其优选 C_1-C_8 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和异构戊基、正己基和异构己基, 或 C_3-C_{12} 环烷基, 优选 C_4-C_8 环烷基, 尤其优选 C_5-C_7 环烷基, 例如环戊基或环己基, 其中环烷基可以带有线性烷基或其它环烷基或芳基, 并且烷基可以带有环烷基或芳基取代基。

[0046] 这些烃基可以带有其它官能团, 例如 C_1-C_8 烷氧基、1- 或 2- 萘氧基、苯氧基、二氨基、巯基或卤素如氯、溴或碘。优选芳基不带有官能团。

[0047] 在具有至少 2 个碳原子、优选具有至少 3 个碳原子的烃基中, 一个碳原子可以被如氧、氮或硫的其它原子取代。在具有至少 4 个碳原子、优选具有至少 5 个碳原子的烃基中, 一个或两个碳原子可以被一个或两个相同或不同原子如氧、氮或硫取代。优选烃基不被取代。

[0048] 这些芳基可以带有芳族取代基。

[0049] 合适的芳族取代基为杂环, 优选为同素环, 例如 1- 或 2- 萘基, 优选苯基。

[0050] 这些芳族取代基可以带有其它官能团, 例如 C_1-C_8 烷氧基、1- 或 2- 萘氧基、苯氧基、二氨基、巯基或卤素如氯、溴或碘。优选芳基不带有官能团。

[0051] 这些芳族取代基可以带有烃基。合适的烃基为 C_1-C_{18} 烷基, 优选 C_1-C_{12} 烷基, 尤其优选 C_1-C_8 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和异构戊基、正己基和异构己基, 或 C_3-C_{12} 环烷基, 优选 C_4-C_8 环烷基, 尤其优选 C_5-C_7 环烷基, 例如环戊基或环己基, 其中环烷基可以带有线性烷基或其它环烷基或芳基, 并且烷基可以带有环烷基或芳基取代基。

[0052] 这些烃基可以带有其它官能团, 例如 C_1-C_8 烷氧基、1- 或 2- 萘氧基、苯氧基、二氨基、巯基或卤素如氯、溴或碘。优选芳基不带有官能团。

[0053] 在具有至少 2 个碳原子、优选具有至少 3 个碳原子的烃基中, 一个碳原子可以被如氧、氮或硫的其它原子取代。在具有至少 4 个碳原子、优选具有至少 5 个碳原子的烃基中, 一个或两个碳原子可以被一个或两个相同或不同原子如氧、氮或硫取代。优选烃基不被取代。

[0054] 如果所用的芳基为苯基, 那么苯基可以在邻位、间位或对位上带有烷基或芳族取代基。

[0055] 化合物 II 可以作为单独化合物使用, 或者作为不同化合物的混合物使用, 优选作为单独化合物使用。也可以使用不同的相同或不同卤素取代的 II 型化合物的混合物。

[0056] 尤其优选的化合物 II 为苯基二氯膦、乙基二氯膦、甲基二氯膦、对甲苯基二氯膦、邻甲苯基二氯膦、间甲苯基二氯膦、1- 萘基二氯膦、2- 萘基二氯膦、邻茴香基二氯膦。

[0057] 化合物 III 可以作为单独化合物使用, 或者作为不同化合物的混合物使用, 优选作为单独化合物使用。

[0058] 尤其优选的化合物 III 为苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、邻正丙基苯酚、间正丙基苯酚、对正丙基苯酚、邻异丙基苯酚、间异丙基苯酚、对异丙基苯酚、邻正丁基苯酚、间正丁基苯酚、对正丁基苯酚、邻异丁基苯酚、间异丁基苯酚、对异丁基苯酚、邻仲丁基苯酚、间仲丁基苯酚、对仲丁基苯酚、邻叔丁基苯酚、间叔丁

基苯酚、对叔丁基苯酚。

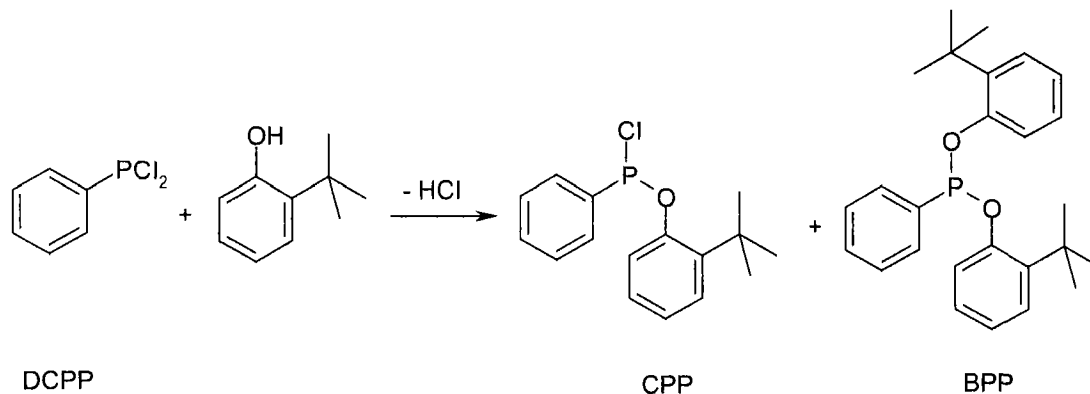
[0059] 根据本发明的方法可获得的 I 型磷化合物适合于例如合成阻燃剂、活性成分和均相催化剂。

[0060] 实施例

[0061] 实施例 1

[0062] 由二氯苯基膦 (DCPP) 和 2-叔丁基苯酚合成氯 (2-叔丁基苯氧基) 苯基膦 (CPP)

[0063]



[0064] 在配有磁搅拌器、滴液漏斗、冷凝器、计泡计和附带的填充柱 (5 个理论塔盘) 的 500 毫升四颈烧瓶中, 在氩气条件下进行反应。

[0065] 首先将 179 克加热到 150°C 的二氯苯基膦 (1.0 摩尔) 引入到烧瓶中。在大气压和搅拌下, 在该温度于两个小时内滴加 150 克 2-叔丁基苯酚 (1.0 摩尔)。将形成的氯化氢通过具有 15% 浓度氢氧化钠水溶液的洗涤塔。然后在 150°C 下将该混合物后搅拌 1 小时, 并从反应器中取出样品 S1。

[0066] 然后在 150°C 下应用真空。首先是 50 毫巴, 在此期间反应烧瓶中开始回流。当回流平息时, 使压力降到 30 毫巴。在减压下, 在 150°C 将整个反应混合物搅拌 3 小时。从烧瓶中取出样品 S2。

[0067] 样品 S1 和 S2 的气相色谱表明在样品 S1 中仍存在 8.3 面积% 的 2-叔丁基苯酚, 而在样品 S2 中只还存在不到 1% 的 2-叔丁基苯酚。

[0068] 使用 ³¹P NMR 进行反应产物 (样品 S2) 的定量分析表明氯 (2-叔丁基苯氧基) 苯基膦 (CPP) 的产率为 69.4% (以使用的 DCPP 计)。二芳基化产物 BPP 的产率为 14.6%, 未反应的二氯苯基膦的收率为 14.9% (每种情况均以所用的 DCPP 计)。

[0069] 通过蒸馏后处理不含 HCl 的反应混合物。在减压下通附带的柱逐步蒸馏除去 CPP 和 DCPP。作为初馏分, 在 184°C /14 毫巴下获得 22 克 DCPP (12%, 以所用的 DCPP 计)。作为中间馏分, 在 184-195°C /5 毫巴下分离 5 克的 DCPP 和 CPP 混合物。主馏分由 195 克 CPP 组成 (67%, 以所用的 DCPP 计), 其在 195°C /2 毫巴下获得。57 克高沸点 BPP 留在烧瓶中。

[0070] 比较实施例

[0071] 以与实施例 1 相同的方式进行 DCPP 与 2-叔丁基苯酚的反应, 直至其完全加入反应烧瓶中。然后在环境压力下在 150°C 于没有回流的情况下将该混合物搅拌 4 小时。然后将混合物冷却到室温。反应产物样品的气相色谱表明其仍包含 7.5 面积% 的 2-叔丁基苯酚。

[0072] 反应产物借助 ³¹P NMR 的定量分析表明氯 (2-叔丁基苯氧基) 苯基膦 (CPP) 的产

率为 65% (以所用的 DCPD 计)。二芳基化产物的产率为 6% 和未反应的二氯苯基膦的收率为 21% (每种情况均以所用的 DCPD 计)。