



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053663 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201280065497.4

(22)申请日 2012.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104053663 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(30)优先权数据

11196183.5 2011.12.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/077018 2012.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/098368 DE 2013.07.04

(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 U·伯伦斯 H·甘兹

F·N·温德林 W·埃尔-阿克达

(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 9/6574(2006.01)

(56)对比文件

A V Rooy.et al.,.“Bulky Diphosphite-Modified Rhodium Catalysts:

Hydroformylation and Characterization”.《Organometallics》.1996,第15卷(第2期),第836—847页.

A V Rooy.et al.,.“Bulky Diphosphite-Modified Rhodium Catalysts:

Hydroformylation and Characterization”.《Organometallics》.1996,第15卷(第2期),第836—847页.

Kathrin Junge. et al.,.“Synthesis and catalytic application of novel binaphthyl-derived phosphorous ligands”.《ARKIVOC》.2006,第2007卷第50—66页.

M Yan. et al.,.“Enantioselective conjugate addition of diethylzinc to enones catalyzed by a copper complex of chiral aryl diphosphite”.《Chem Commun》.1999,(第1期),第11—12页.

M Yan. et al.,.“Asymmetric hydrocyanation of olefins catalyzed by chiral diphosphite-nickel complexes”.《Tetrahedron》.2000,第4卷(第11期),第845—849页.

审查员 马永涛

权利要求书7页 说明书28页 附图2页

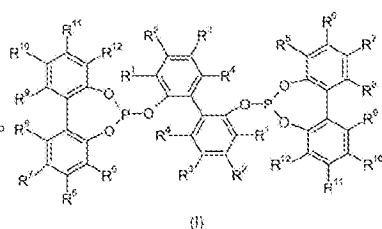
(54)发明名称

提纯有机二亚磷酸酯化合物的方法

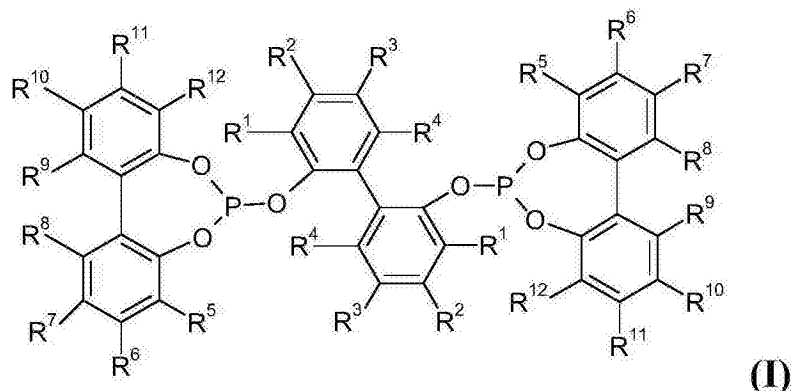
(57)摘要

本发明涉及一种提纯有机二亚磷酸酯化合

物的方法。



1. 一种提纯通式 (I) 的有机二亚磷酸酯的方法：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地为氢、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷基、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、氯、酰基或 C_1 - C_6 烷氧羰基，

其中两个相邻基团 R^1 - R^4 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自相互独立地为氢、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷基、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、氯、酰基或 C_1 - C_6 烷氧羰基，

其中两个相邻基团 R^5 - R^{12} 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

其中通过与选自甲醇、乙醇、乙二醇二甲基醚及其混合物的第二溶剂 (L2) 混合而使至少部分溶于选自 C_1 - C_4 烷基苯、 C_1 - C_4 烷基苯基醚、氯苯及其混合物的第一溶剂 (L1) 中的通式 (I) 的粗有机二亚磷酸酯沉淀，其中将沉淀的有机二亚磷酸酯从液相中分离出来并且将已分离出的有机二亚磷酸酯用液体洗涤介质洗涤，将碱加入所述洗涤介质中或者在多个洗涤步骤的情况下加入至少一种洗涤介质中。

2. 根据权利要求1的方法，其中

a) 提供包含所述通式 (I) 的粗有机二亚磷酸酯和所述第一溶剂 (L1) 的溶液，

b1) 通过蒸除部分第一溶剂 (L1) 而使所述有机二亚磷酸酯部分结晶出来并且为了使结晶完全，加入第二溶剂 (L2)，以及

c) 将结晶的有机二亚磷酸酯由所述液相分离出来。

3. 根据权利要求1的方法，其中

a) 提供包含所述通式 (I) 的粗有机二亚磷酸酯和所述第一溶剂 (L1) 的溶液，

b2) 将所述在步骤a) 中提供的溶液加入第二溶剂 (L2) 中，其中所述有机二亚磷酸酯至少部分沉淀，以及

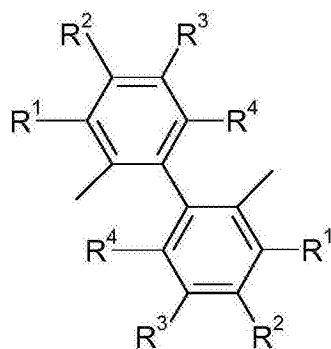
c) 将沉淀的有机二亚磷酸酯由所述液相分离出来。

4. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法，其中第一溶剂 (L1) 选自甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、茴香醚、乙氧基苯、丙氧基苯、异丙氧基苯、氯苯及其混合物。

5. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法，其中将甲苯用作第一溶剂 (L1)。

6. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法，其中将甲醇用作第二溶剂 (L2)。

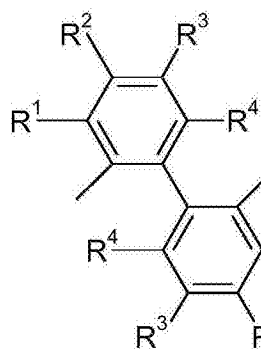
7. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法，其中通式 (I) 的化合物中的基团



选自3,3',5,5'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四乙

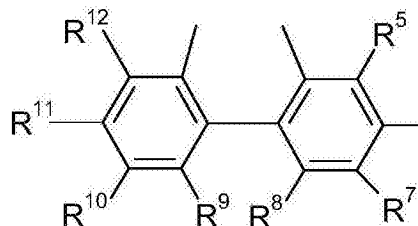
基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二氯-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二乙基-5,5'-二溴-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四异丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

8. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中通式(I)的化合物中的基团



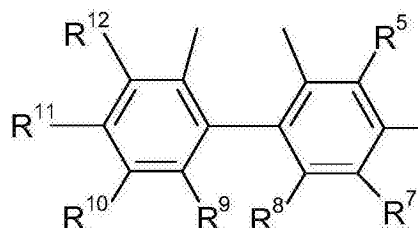
为3,3',5,5'-四-(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基。

9.根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中在通式(I)化合物中的基团



R^{11} 独立地选自1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二氯-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二溴-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

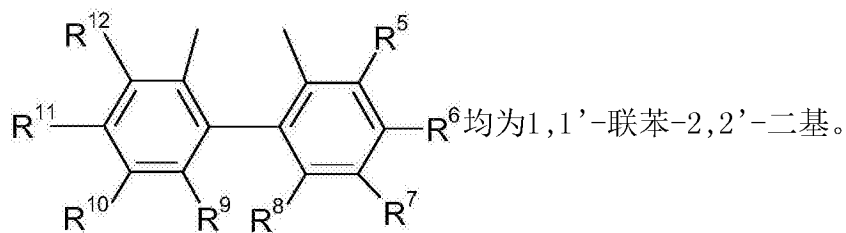
10.根据权利要求7的方法,其中在通式(I)化合物中的基团



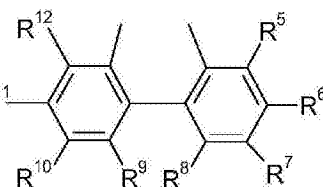
R^{11} 独立地选自1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二氯-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二溴-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

11. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中通式(I)的化合物中的基团



12. 根据权利要求7的方法,其中通式(I)的化合物中的基团



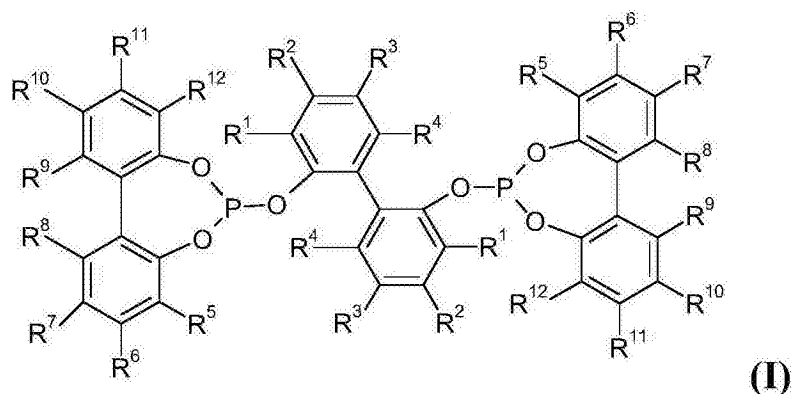
均为1,1'-联苯-2,2'-二基。

13. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中式(I)化合物为6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]-二氧杂磷杂庚因。

14. 根据权利要求2或3的方法,其中在步骤a)中提供的粗溶液为来自所述有机二亚磷酸酯的制备的反应输出物。

15. 根据权利要求11的方法,其中在步骤a)中提供的粗溶液为来自所述有机二亚磷酸酯的制备的反应输出物。

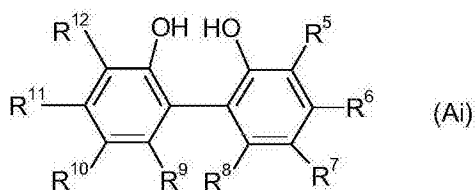
16. 根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中所述有机二亚磷酸酯(I):



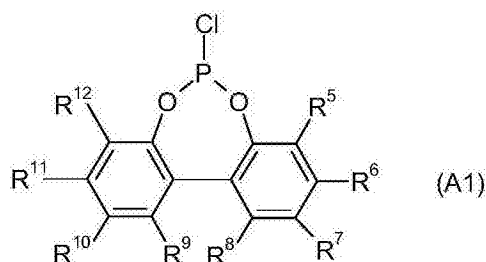
其中

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 和 R^{12} 如权利要求1所定义，
通过如下步骤制备：

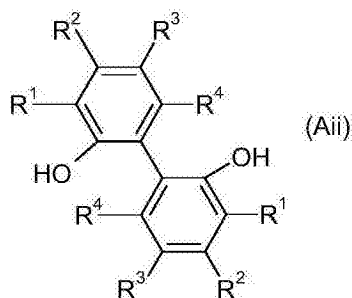
i) 使通式 (Ai) 的二醇：



与 PCl_3 反应而得到化合物 (A1)：



ii) 使至少一种化合物 (A1) 与通式 (Aii) 的二醇反应：



得到有机二亚磷酸酯 (I)。

17. 根据权利要求16的方法，其中所述有机二亚磷酸酯的制备在如上所定义的第一溶剂 (L1) 存在下进行。

18. 根据权利要求17的方法，其中所述有机二亚磷酸酯的制备在包含甲苯或由甲苯构成的溶剂存在下进行。

19. 根据权利要求16的方法，其中步骤 i) 或 ii) 中的至少一个在选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、 NH_3 、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、叔胺和碱性离子交换树脂的碱存在下进行。

20. 根据权利要求17的方法, 其中步骤i) 或ii) 中的至少一个在选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、 NH_3 、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、叔胺和碱性离子交换树脂的碱存在下进行。

21. 根据权利要求16的方法, 其中步骤i) 或ii) 中的至少一个在碱存在下进行, 所述碱选自与在相应反应步骤中形成的氢卤酸形成盐的碱, 所述盐在相应反应步骤的反应产物在所述液体盐的除去过程中不显著分解的温度下为液体且所述盐与相应反应步骤的反应介质形成两个不溶混的液相。

22. 根据权利要求17的方法, 其中步骤i) 或ii) 中的至少一个在碱存在下进行, 所述碱选自与在相应反应步骤中形成的氢卤酸形成盐的碱, 所述盐在相应反应步骤的反应产物在所述液体盐的除去过程中不显著分解的温度下为液体且所述盐与相应反应步骤的反应介质形成两个不溶混的液相。

23. 根据权利要求21的方法, 其中所述碱选自1-甲基咪唑、1-正丁基咪唑、2-甲基吡啶和2-乙基吡啶。

24. 根据权利要求3的方法, 其中在步骤b2) 中, 在步骤a) 中提供的溶液在加入所述第二溶剂(L2) 中时具有的温度为50-180°C。

25. 根据权利要求24的方法, 其中在步骤b2) 中, 在步骤a) 中提供的溶液在加入所述第二溶剂(L2) 中时具有的温度为60-150°C。

26. 根据权利要求25的方法, 其中在步骤b2) 中, 在步骤a) 中提供的溶液在加入所述第二溶剂(L2) 中时具有的温度为70-130°C。

27. 根据权利要求3的方法, 其中在步骤b2) 中的所述第二溶剂(L2) 在加料时具有的温度为0-50°C。

28. 根据权利要求27的方法, 其中在步骤b2) 中的所述第二溶剂(L2) 在加料时具有的温度为15-45°C。

29. 根据权利要求28的方法, 其中在步骤b2) 中的所述第二溶剂(L2) 在加料时具有的温度为15-30°C。

30. 根据权利要求3的方法, 其中在步骤b2) 中, 当将在步骤a) 中提供的溶液加入所述第二溶剂(L2) 中时的温度差为至少20°C。

31. 根据权利要求30的方法, 其中在步骤b2) 中, 当将在步骤a) 中提供的溶液加入所述第二溶剂(L2) 中时的温度差为至少30°C。

32. 根据权利要求31的方法, 其中在步骤b2) 中, 当将在步骤a) 中提供的溶液加入所述第二溶剂(L2) 中时的温度差为至少40°C。

33. 根据权利要求3的方法, 其中在步骤b2) 中放入第二溶剂(L2) 并且所述在步骤a) 中提供的有机二亚磷酸酯的溶液作为进料流供入初始加入的第二溶剂(L2) 之上的空间中。

34. 根据权利要求30的方法, 其中在步骤b2) 中放入第二溶剂(L2) 并且所述在步骤a) 中提供的有机二亚磷酸酯的溶液作为进料流供入初始加入的第二溶剂(L2) 之上的空间中。

35. 根据权利要求1-3中任一项的方法, 其中将用于沉淀的第二溶剂(L2) 用作洗涤介质。

36. 根据权利要求35的方法, 其中所述第二溶剂(L2) 为甲醇。

37. 根据权利要求1-3中任一项的方法, 其中所述有机二亚磷酸酯首先用甲醇单次或多

次洗涤,最后用丙酮洗涤。

38.根据权利要求35的方法,其中所述有机二亚磷酸酯首先用甲醇单次或多次洗涤,最后用丙酮洗涤。

39.根据权利要求37的方法,其中将碱加入所述洗涤介质中或者在多个洗涤步骤的情况下加入至少一种洗涤介质中。

40.根据权利要求1的方法,其中所述碱选自碱金属氢氧化物和碱金属醇盐。

41.根据权利要求1的方法,其中将甲醇钠用作所述碱。

42.根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中所述提纯的有机二亚磷酸酯(I)具有的纯度为至少95%。

43.根据权利要求1的方法,其中所述提纯的有机二亚磷酸酯(I)具有的纯度为至少95%。

44.根据权利要求42的方法,其中所述提纯的有机二亚磷酸酯(I)具有的纯度为至少98%。

45.根据权利要求44的方法,其中所述提纯的有机二亚磷酸酯(I)具有的纯度为至少99.5%。

46.根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地为甲酰基。

47.根据前述权利要求1-3中任一项的方法,其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自相互独立地为甲酰基。

提纯有机二亚磷酸酯化合物的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及一种提纯有机二亚磷酸酯化合物的方法。

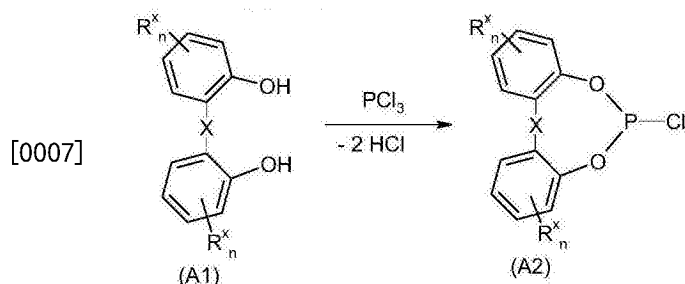
现有技术

[0003] 有机二亚磷酸酯化合物具有极为广泛的用途,例如用作均相催化中的螯合配体以及还用作阻燃剂、UV稳定剂等。已经发现与有机二亚磷酸酯化合物的特殊铑配合物可以用作烯烃加氢甲酰化用催化剂,因为它们首先具有高催化活性,其次主要得到对许多应用是优选的线性醛类。有机二亚磷酸酯化合物还适合作为氢氰化、氢化、羰基化、加氢酰化、加氢酰胺化、加氢酯化、氢化硅烷化、硼氢化、醇解、异构化、烯丙位烷基化或加氢烷基化用过渡金属配合物催化剂的配体。

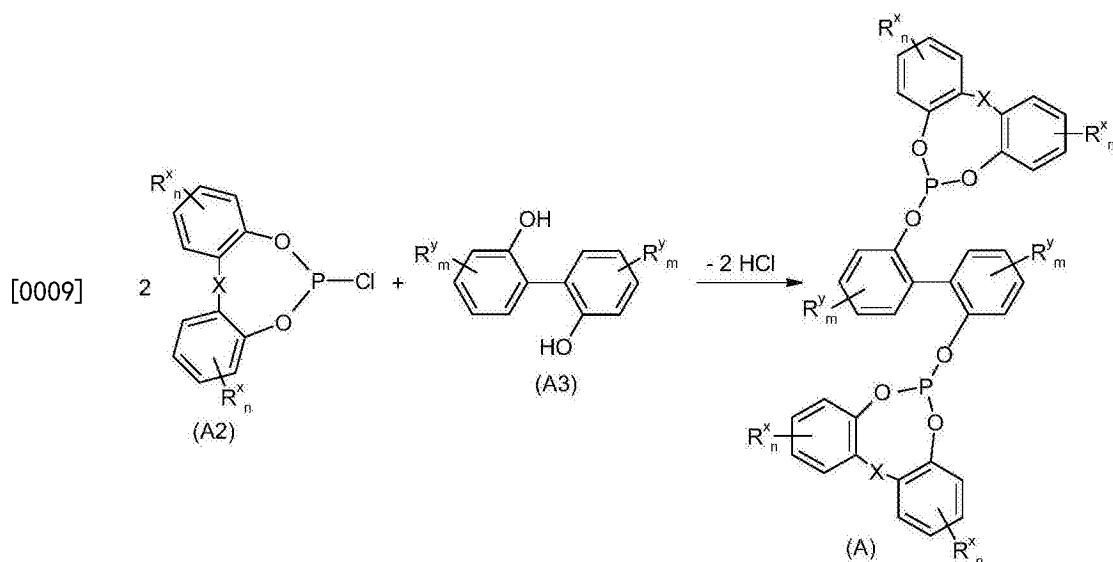
[0004] 该类二亚磷酸酯化合物、其制备及其在加氢甲酰化方法中作为配体的用途例如描述于EP0 214 622A2,US4,668,651,US4,748,261,US4,769,498,US4,885,401,US5,235,113,US5,391,801,US5,663,403,US5,728,861和US6,172,267中。在氢氰化方法中的用途也描述于US6,127,567中。

[0005] 通式(A)的有机二亚磷酸酯通常通过包括下列步骤的方法制备:

[0006] a) 使式(A1)化合物(=第一芳族二醇)与三氯化磷反应而得到单氯亚磷酸酯(phosphomonochloridite) (A2)



[0008] b) 使该单氯亚磷酸酯(A2)与式(A3)化合物(=第二芳族二醇)反应而得到螯合二亚磷酸酯(A):



[0010] 在该有机二亚磷酸酯中衍生于第一芳族二醇 (A1) 的基团在下文也成为“侧翼”。

[0011] 其中至少一个磷原子不为杂环的一部分的二亚磷酸酯的制备类似地通过在步骤 a) 中使 PCl_3 与 2 摩尔当量合适一元醇而不是 1 摩尔当量第一芳族二醇 (A1) 反应而进行。为了制备其中两个磷原子由其他基团桥接的二亚磷酸酯, 可以使用其他二醇代替该骨架二醇 (A3)。

[0012] 一种除去在缩合反应中释放的卤化氢的可能方式是使用至少化学计算量的碱, 其中通常使用氮碱。然而, 所得酸式盐的除去通常是困难的, 而且该盐通常不能合理地再循环并且必须处置, 这附带额外的成本。

[0013] W02003/062171 和 W02003/062251 描述了一种借助与酸形成盐的辅助碱将酸与反应混合物分离的方法, 该盐在所需产物在该液体盐的除去过程中不显著分解的温度下为液体且该辅助碱的盐与所需产物或所需产物在合适溶剂中的溶液形成两个不溶混的液相。换言之, 该辅助碱的酸式盐的行为像基本与实际反应溶剂不溶混的离子液体。优选的这类辅助碱是 1-甲基咪唑、1-正丁基咪唑、2-甲基吡啶和 2-乙基吡啶。W02003/062171 和 W02003/062251 中所述方法尤其适合磷酸化反应如单氯亚磷酸酯的上述合成及其与芳族二醇反应而得到二亚磷酸酯化合物。

[0014] 有机二亚磷酸酯化合物通常必须在合成之后进行提纯, 以在用于催化方法中之前除去干扰性杂质。潜在的杂质可能与所用合成方法无关, 例如这类物质所典型的分解或其他后续产物, 或者可能在合成过程中形成。有问题的杂质首先是可能与过渡金属如铈形成配合物的杂质, 例如乙腈, 并且因此对二亚磷酸酯化合物作为催化剂的用途具有潜在影响。这些例如包括在下文更详细讨论的仲有机亚磷酸酯。还有问题的是使得必须使用昂贵设备的杂质, 例如腐蚀性卤化物, 尤其是氯化物。氯离子对于铈配合物催化剂而言也是已知的催化剂毒物。

[0015] 有机二亚磷酸酯化合物中的杂质的不利效果可能影响在其中将它们用作配体的该方法本身。因此, 起催化剂毒物作用和/或导致该催化剂分解的杂质对催化剂操作寿命具有不利影响, 这可能随着时间流逝而导致操作故障。这尤其适用于在其中杂质可能聚集的连续方法中有机二亚磷酸酯化合物的使用。这些杂质的不利效果还可能通过对产物性能, 如储存行为、操作性能、气味、颜色、贮存质量等具有不利效果而影响在相应方法中生产的

所需产物。

[0016] 因此,基本完全除去杂质对于有机二亚磷酸酯化合物能够成功用于工业方法中是一个关键前提。

[0017] 来自有机二亚磷酸酯化合物合成的典型杂质是用于清除在该反应中所释放的卤化氢(通常为HCl)的碱的残余物(通常为有机含氮化合物,例如胺),该碱的酸式盐以及可能的话还有卤化氢的残余物。来自该合成的典型杂质还包括用于促进三卤化磷与芳族醇反应的催化剂。甚至当如W02003/062171和W02003/062251所述将其酸式盐的行为像基本不与有机二亚磷酸酯化合物在合适有机溶剂,例如甲苯中的溶液溶混的离子液体一样且因此可以容易地通过相分离而分离出来的化合物用作碱时,该粗配体溶液的提纯通常仍然绝对必要。

[0018] DE103 60 771A1教导了在碱性离子交换树脂存在下进行卤化磷与具有至少一个OH基团的有机化合物的反应。

[0019] 具有相同优先权日的W02009/120210和美国专利2009/0247790描述了一种制备可以用作在螯合二亚磷酸酯化合物的制备中引入侧翼的中间体的单氯亚磷酸酯的方法。根据这些文献,PCl₃与芳族二醇的反应在基于芳族二醇的摩尔数包含小于5mol%氮碱的溶液中进行,其中将形成的HCl从反应溶液中驱除并在基本等温条件下进行该反应。然而,这附带有作为废气料流排放的氯化氢必须在分开的洗涤器中分离并处置的缺点。此外,溶剂通常也随废气料流排放。然而,为了避免排放,必须除去夹带在该废气中的溶剂,这例如可以通过焚烧进行且要求额外成本。

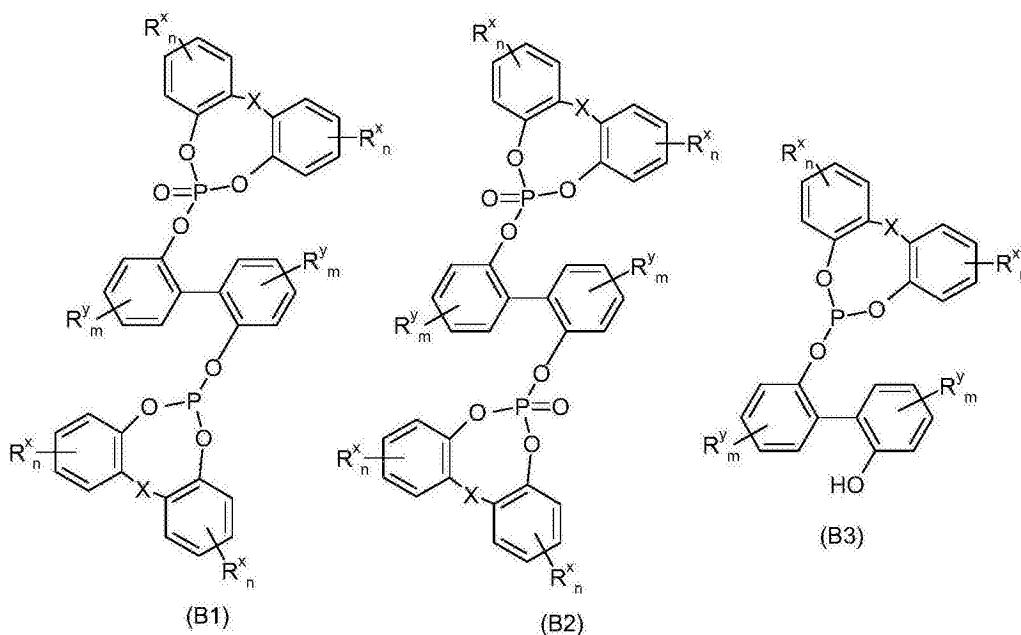
[0020] W02010/042313描述了一种制备有机二亚磷酸酯的方法,其中PCl₃与第一芳族二醇反应而形成侧翼在桥接两个磷原子的芳族二醇存在下进行且使反应物作为在有机溶剂中的浆相互接触,该浆基于第一二醇摩尔数包含小于5mol%的氮碱,而该有机溶剂对HCl仅具有轻微溶剂本领。该程序导致通过借助碱清除HCl而在缩合反应中形成的酸式盐量降低。

[0021] 作为废气料流排放的氯化氢气体再次必须分离并处置。

[0022] W02010/052090和W02010/052091描述了制备6-氯二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因(dioxaphosphopin)的方法,其可以用作在螯合二亚磷酸酯化合物的制备中引入侧翼的中间体。在这些方法中,在惰性气体下在反应器中在搅拌下将悬浮于惰性溶剂中的2,2'-二羟基联苯加入过量三氯化磷中并将形成的气体由反应混合物排放。因此,在该反应中加入碱可以省略。作为废气料流排放的氯化氢必须收集,为此根据该文献的教导使用分开的洗涤器。然而,为了避免排放,必须除去夹带在该废气中的溶剂,这例如可以通过焚烧进行且要求额外成本。

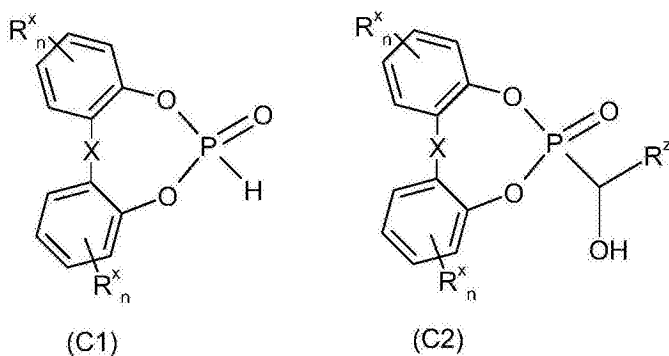
[0023] 可以包含在粗有机二亚磷酸酯的溶液中的其他杂质是其单氧化物(B1)和二氧化物(B2)或由该骨架的不完全反应形成的半配体(B3)。

[0024]



[0025] 在Chem.Eur.J.2011,17,2120中A.Christiansen等描述了在铈催化的加氢甲酰化中作为分解产物和预配体形成杂原子取代的仲氧化膦。在叔亚磷酸酯的水解中形成的相应仲有机亚磷酸酯(C1)代表了该粗整合二亚磷酸酯溶液中的有问题杂质,因为它们起酸的作用且随时间流逝而分解该酸不稳定的整合二亚磷酸酯。此外,化合物(C1)通过与过渡金属如铈配合而起催化剂毒物的作用并且当它们在反应器中随时间延长而聚集时可能导致该过渡金属从均相反应溶液沉积并导致铈损失。由于该过渡金属此时再也不能用于催化,接触出现操作故障。尤其是在加氢甲酰化中,化合物(C1)可能与形成的醛缩合,得到 α -羟基膦酸酯(C2)。化合物(C1)和化合物(C2)均因其酸性而导致该整合亚磷酸酯配体的水解。该方法也自催化进行,因为在该整合亚磷酸酯配体的水解中形成进一步的(C1)。

[0026]



[0027] EP0 285 136A2描述了一种通过分离出有机亚磷酸酯,尤其是如在C1中一样具有四配位磷原子的仲有机亚磷酸酯而提纯叔有机亚磷酸酯的方法。该文献提到了仲有机亚磷酸酯通常不能通过简单的重结晶由叔有机亚磷酸酯分离出来的问题,因为这些化合物通常结晶。因此,EP0 285 136A2教导了将水和选择性将仲有机亚磷酸酯转化成伯有机亚磷酸酯的盐的路易斯碱加入该仲和叔有机亚磷酸酯在有机溶剂中的溶液中,从而随后可以由该叔有机亚磷酸酯分离出伯有机亚磷酸酯的盐。合适的路易斯碱是NaOH和叔胺,例如三乙胺。

[0028] CN101684130A描述了一种制备整合亚磷酸酯的方法,其中

[0029] a.) 将形成侧翼的单氯亚磷酸酯溶于二氯甲烷中,

[0030] b.) 将桥接两个磷原子的芳族二醇溶于三乙胺或三乙胺/二氯甲烷混合物中,

[0031] c.) 将来自a.)和b.)的溶液混合并在-40℃至20℃下反应,

[0032] d.) 将所得溶液在20-30℃下搅拌10-20小时,以及

[0033] e.) 向来自步骤d.)的溶液中加入去离子水,搅拌该混合物,使各相分离,其中下层有机相包含亚磷酸酯产物。

[0034] 以此方式得到的螯合亚磷酸酯的特征尤其在于氯离子含量小于0.01重量%(100ppm)。

[0035] US2003/0100787描述了一种制备位阻单亚磷酸三芳基酯的方法,但没有描述制备二亚磷酸酯的可能应用。根据制备实施例,这些单亚磷酸酯的合成通过使取代酚与PCl₃在吡啶和二氯甲烷作为溶剂存在下反应而进行。在反应之后蒸除二氯甲烷并通过加入异丙醇诱发单亚磷酸酯结晶。

[0036] 对1-辛烯和苯乙烯使用庞大螯合亚磷酸酯配体的铑催化加氢甲酰化的研究描述于Organometallics1996,15(2),835-847中。在配体(9)(6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因)的制备中,指出首先通过加入乙腈诱发在除去溶剂和过量吡啶之后得到的配体结晶,然后由甲苯/乙腈混合物重结晶。

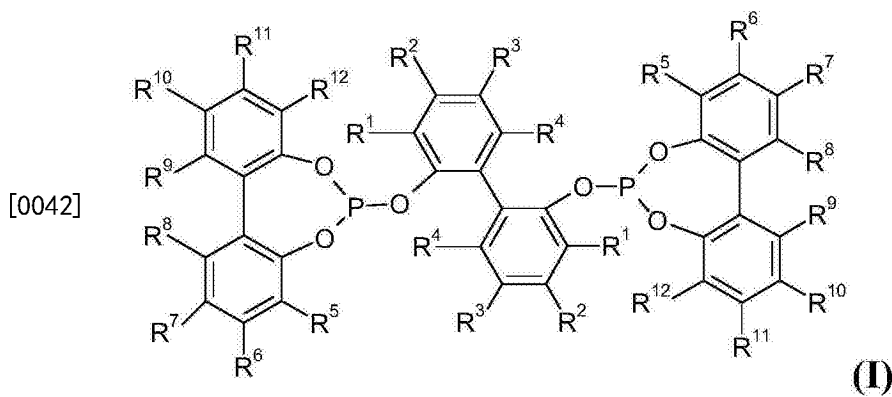
[0037] US 5,312,996在第18栏第60行及以下描述了通过使1,1'-联苯-3,3'-二叔丁基-5,5'-二叔丁氧基-2,2'-二醇与1,1'-联苯-2,2'-二基氯代亚磷酸酯(biphenol chloridite)在甲苯中在吡啶存在下反应而合成配体。将形成的吡啶~~鎓~~氯化物从所得反应产物中滤出。将所得溶液在旋转蒸发器上蒸发,直到它具有糖浆稠度,然后通过加入乙腈将所得二亚磷酸酯沉淀。将所得固体滤出,用乙腈洗涤并干燥。

[0038] 本发明的目的是要提供一种提纯有机二亚磷酸酯化合物的简单且有效方法。所得二亚磷酸酯化合物应具有使得可以将该二亚磷酸酯化合物在连续工业方法中用作配体的纯度。应避免被来自该生产方法的化合物,例如乙腈污染,这对该有机二亚磷酸酯作为均相催化所用催化剂的配体的用途具有不利影响。具体而言,仲有机亚磷酸酯的含量也应非常低。所得有机二亚磷酸酯化合物优选应以具有良好使用性能的固体形式得到。该类形式例如包括大到足以使它们能够通过过滤容易地分离出来和/或仅具有低水平的其中包含杂质的溶剂包藏物(包藏溶剂)的晶体。

[0039] 现已惊人地发现至少部分溶于有机溶剂中的粗有机二亚磷酸酯可以通过借助沉淀剂(即粗有机二亚磷酸酯在其中微溶的溶剂)沉淀而有效除去上述杂质。

[0040] 发明概述

[0041] 本发明首先提供了一种提纯通式(I)的有机二亚磷酸酯的方法:



[0043] 其中

[0044] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氯、溴、羟基、甲酰基、酰基或烷氧羰基，

[0045] 其中两个相邻基团 R^1 - R^4 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

[0046] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氯、甲酰基、酰基或烷氧羰基，

[0047] 其中两个相邻基团 R^5 - R^{12} 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

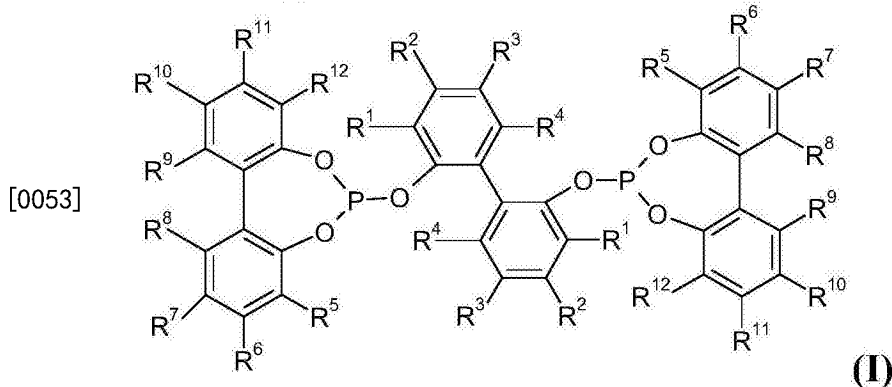
[0048] 其中 C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷氧基各自可以未被取代或者被一个或多个选自 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氟、氯、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基的相同或不同基团 R^a 取代，

[0049] 其中 C_3 - C_{12} 环烷基和 C_3 - C_{12} 杂环烷基各自可以未被取代或者被一个或多个选自 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氟、氯、溴、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基的相同或不同基团 R^b 取代，

[0050] 其中 C_6 - C_{20} 芳基在每种情况下可以未被取代或者被一个或多个选自 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氟、氯、溴、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基的相同或不同基团 R^c 取代，

[0051] 其中通过与选自线性 C_1 - C_4 链烷醇、乙二醇二(C_1 - C_4 烷基)醚及其混合物的第二溶剂(L2)混合而使至少部分溶于选自烷基苯、芳基烷基醚、氯苯及其混合物的第一溶剂(L1)中的通式(I)的粗有机二亚磷酸酯沉淀。

[0052] 优选一种提纯通式(I)的有机二亚磷酸酯的方法：



[0054] 其中

[0055] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地为氢、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷基、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、氯、甲酰基、酰基或 C_1 - C_6 烷氧羰基，

[0056] 其中两个相邻基团 R^1 - R^4 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

[0057] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自相互独立地为氢、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷基、未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、氯、甲酰基、酰基或 C_1 - C_6 烷氧羰基，

[0058] 其中两个相邻基团 R^5 - R^{12} 与它们所键合的苯环的碳原子一起还可以形成具有另一苯环的稠合环体系，

[0059] 其中通过与选自线性 C_1 - C_4 链烷醇、乙二醇二(C_1 - C_4 烷基)醚及其混合物的第二溶剂(L2)混合而使至少部分溶于选自烷基苯、芳基烷基醚、氯苯及其混合物的第一溶剂(L1)中的通式(I)的粗有机二亚磷酸酯沉淀。

[0060] 在该方法的第一方案中，优选通过结晶使粗有机二亚磷酸酯沉淀。

[0061] 第一方案是如下一种方法，其中

[0062] a) 提供包含通式(I)的粗有机二亚磷酸酯和第一溶剂(L1)的溶液，

[0063] b1) 通过蒸除部分第一溶剂(L1)而使有机二亚磷酸酯部分结晶出来并且为了使结晶完全，加入第二溶剂(L2)，以及

[0064] c) 将结晶的有机二亚磷酸酯由液相分离出来。该有机二亚磷酸酯优选通过蒸除部分第一溶剂(L1)而在步骤b1)中趁热部分结晶出来。

[0065] 第二方案是如下一种方法，其中

[0066] a) 提供包含通式(I)的粗有机二亚磷酸酯和第一溶剂(L1)的溶液，

[0067] b2) 将在步骤a)中提供的溶液加入第二溶剂(L2)中，其中有机二亚磷酸酯至少部分沉淀，以及

[0068] c) 将沉淀的有机二亚磷酸酯由液相分离出来。

[0069] 在优选实施方案中，在步骤b2)中将在步骤a)中提供的溶液趁热加入第二溶剂(L2)中。

[0070] 在优选实施方案中，在步骤c)中得到的有机二亚磷酸酯通过用液体洗涤介质洗涤而后处理(步骤d))。

[0071] 本发明进一步提供了包含至少一种通过如上文和下文所定义的提纯方法得到的有机二亚磷酸酯作为配体的过渡金属催化剂在加氢甲酰化、氢氰化或氢化中的用途。

[0072] 发明描述

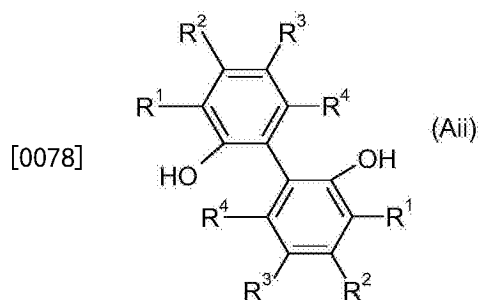
[0073] 本发明方法具有下列优点：

[0074] -该方法简单且有效。

[0075] -所得有机二亚磷酸酯纯到足以在连续工业方法中用作配体而没有不利效果。

[0076] -本发明的提纯方法尤其使得可以实现仲有机亚磷酸酯含量的显著降低。

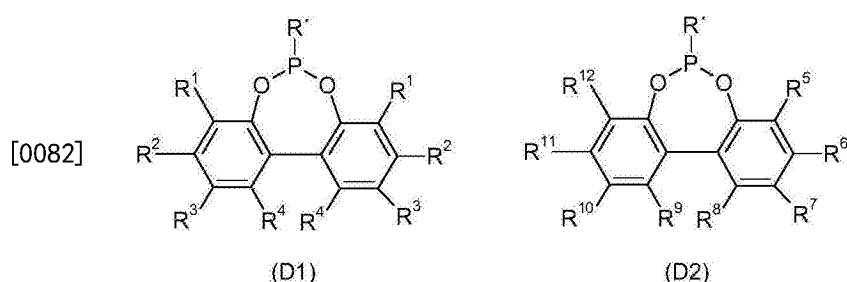
[0077] -所得二亚磷酸酯化合物没有可检测量的通式(Aii)的二醇：



[0079] 该二醇形成通式(I)的有机二亚磷酸酯的骨架。二醇(Aii)因其相对高的酸性并因此附带破坏有机二亚磷酸酯的危险而是不希望的。

[0080] -所得二亚磷酸酯化合物仅具有低的卤离子含量,尤其是氯离子含量。

[0081] -所得二亚磷酸酯化合物尤其没有可检测量的仲亚磷酸酯C1或叔单亚磷酸酯D1和/或D2:



[0083] 其中R'为烷氧基,优选C₁-C₄烷氧基,尤其是甲氧基。这在将C₁-C₄链烷醇,尤其是甲醇用作第二溶剂(L2)时惊人地也是如此。

[0084] 特别优选本发明方法的第二个方案(包括步骤a)、b2)和c))。它额外具有下列优点:

[0085] -有机二亚磷酸酯以非常容易过滤的细晶体形式得到。

[0086] -有机二亚磷酸酯仅包藏少量母液,即溶剂L1、L2和溶于其中的杂质。仅仅是为了避免误解,要指出的是溶剂包藏物不是其中溶剂掺入晶格中且形成与相应非溶剂化物不同的晶体的溶剂化物。

[0087] -无需通过重结晶的进一步提纯。

[0088] -由本发明方法得到的产物是在储存过程中不倾向于结块且在延长的时间期限内保持其自由流动性质的自由流动性粉末。

[0089] 对本发明而言,粗二亚磷酸酯是通式(I)的有机二亚磷酸酯在提纯之前的组合物,其通常在其合成中形成且包含一种或多种杂质,例如副产物、原料、催化剂和/或用于该合成的其他助剂。

[0090] 当将有机二亚磷酸酯(I)在均相催化中用作配体时,该类杂质可能对催化剂的活性、选择性和/或稳定性具有不利影响和/或在使用中引起其他问题,例如腐蚀问题,或催化反应产物的污染,例如以变色形式污染。

[0091] 对本发明而言,溶于第一溶剂(L1)中的通式(I)的有机二亚磷酸酯与第二溶剂(L2)的混合非常一般性地不限于特定的加料顺序。原则上可以将有机二亚磷酸酯(I)在(L1)中的溶液加入(L2)中或者可以将(L2)加入有机二亚磷酸酯(I)在(L1)中的溶液中或者可以以另一合适方式将这两种液体介质合并。

[0092] 然而,在本发明方法的上述第二方案中,将包含通式(I)的粗有机二亚磷酸酯和第一溶剂(L1)的溶液加入第二溶剂(L2)中。

[0093] 将溶于第一溶剂(L1)中的粗有机二亚磷酸酯加入第二溶剂(L2)中得到富含该有机二亚磷酸酯的固相和至少一个富含该粗有机二亚磷酸酯的杂质的液相。固-相分离得到提纯的二亚磷酸酯,其与粗二亚磷酸酯相比包含更低程度的杂质。

[0094] 杂质例如可以为:

[0095] -碱性化合物,尤其是在制备有机二亚磷酸酯的方法中用于清除卤化氢的碱(通常是有机含氮化合物,例如胺),

[0096] -该碱性化合物的酸式盐,

[0097] -卤化氢和/或其盐,

[0098] -有机二亚磷酸酯的单氧化物,

[0099] -有机二亚磷酸酯的二氧化物,

[0100] -例如在用于引入侧翼的氯亚磷酸酯(phosphochloridite)的水解中形成的仲有机亚磷酸酯,

[0101] -来自制备有机二亚磷酸酯的方法的原料和上述杂质以外的中间体,

[0102] -上述杂质以外的组分,例如在有机二亚磷酸酯的制备中使用的催化剂和添加剂和/或由其形成的副产物等,

[0103] -上述杂质中至少两种的混合物。

[0104] 由本发明方法所得提纯的有机二亚磷酸酯优选具有至少95%,特别优选至少98%,尤其是至少99.5%的纯度。

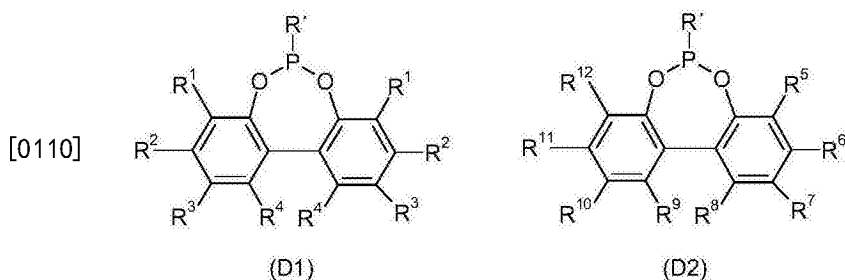
[0105] 该纯度对本发明而言是“化学纯度”且涉及由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯以及还有由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯的溶剂化物基于该提纯中所含总固体混合物的摩尔比例。也就是说,由本发明方法得到的包含掺入晶格中的溶剂的固体有机二亚磷酸酯(已知为溶剂化物晶体)计作纯化合物的一部分。

[0106] 由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯通常基于由本发明方法得到的纯有机二亚磷酸酯(包括其溶剂化物)的总重量以不超过1重量%,特别优选不超过0.5重量%,尤其不超过0.2重量%的量包含仲有机亚磷酸酯。

[0107] 由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯通常基于由本发明方法得到的纯有机二亚磷酸酯(包括其溶剂化物)的总重量以不超过20ppm,特别优选不超过10ppm的量包含含氮化合物。

[0108] 由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯通常基于由本发明方法得到的纯有机二亚磷酸酯(包括其溶剂化物)的总重量以不超过20ppm,特别优选不超过10ppm的量包含卤化物(尤其是氯化物)。

[0109] 由本发明方法得到的有机二亚磷酸酯不包含任何可以由³¹P-NMR检测的量的亚磷酸酯D1和/或D2:



[0111] 其中R'为烷氧基,优选C₁-C₄烷氧基,尤其是甲氧基。

[0112] 由本发明方法提纯的有机二亚磷酸酯通常可以不经进一步后处理或提纯,例如通过重结晶提纯而在均相催化中用作配体。

[0113] 第一溶剂(L1)优选在1013毫巴下具有至少100℃,特别优选至少110℃的沸点。

[0114] 作为第一溶剂(L1),优选使用选自(C₁-C₄烷基)苯、C₁-C₄烷基苯基醚、氯苯及其混合物的溶剂或溶剂混合物。

[0115] 适合作为溶剂(L1)的(C₁-C₄烷基)苯例如为甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、枯烯(异丙基苯)及其混合物。

[0116] 适合作为溶剂(L1)的C₁-C₄烷基苯基醚例如为茴香醚(甲基苯基醚)、乙氧基苯(苯乙醚)、丙氧基苯、异丙氧基苯及其混合物。

[0117] 第一溶剂(L1)特别优选选自甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、枯烯、茴香醚、氯苯及其混合物。

[0118] 尤其将甲苯用作第一溶剂(L1)。

[0119] 作为第二溶剂(L2),根据本发明使用选自线性C₁-C₄链烷醇、乙二醇二(C₁-C₄烷基)醚及其混合物的溶剂或溶剂混合物。

[0120] 第二溶剂(L2)特别优选选自甲醇、乙醇、乙二醇二甲基醚及其混合物。

[0121] 惊人的是当使用线性C₁-C₄链烷醇作为第二溶剂(L2)时没有观察到有机二亚磷酸酯(I)的显著醇解。

[0122] 尤其将甲醇用作第二溶剂(L2)。

[0123] 第一溶剂(L1)和第二溶剂(L2)优选完全相互溶混。若使用不完全相互溶混的第一溶剂(L1)和第二溶剂(L2),则它们优选以不在溶混隙中的比例使用。

[0124] 使用足够量的第二溶剂(L2)使得可以基本完全沉淀至少部分溶于溶剂(L1)中的有机二亚磷酸酯。上述溶剂(L1)和(L2)得到以溶解形式包含大部分杂质的液体母液。

[0125] 将粗有机二亚磷酸酯(I)在第一溶剂(L1)中的溶液加入第二溶剂(L2)中可以在单一加料步骤中或分多次进行。需要的话,该加料还可以以分级结晶的形式进行,其中得到的级分各自能够在进一步加入(L2)之前分离。有利地选择第一溶剂(L1)与第二溶剂(L2)的重量比以使得待提纯的有机二亚磷酸酯(I)在完全加入第二溶剂(L2)之后基本完全沉淀。

[0126] L1与L2的重量比优选为1:99-95:5,特别优选2:98-90:10,尤其是5:95-80:20。

[0127] 在特别优选的实施方案中,将甲苯用作溶剂(L1)并将甲醇用作溶剂(L2)。L1与L2的重量比此时优选为1:99-75:25,特别优选1:99-50:50。甲苯(L1)与甲醇(L2)的特别优选重量比为35:65-45:55。

[0128] 优选将沉淀的有机二亚磷酸酯从液相分离出来并将分离出的有机二亚磷酸酯用液体洗涤介质洗涤。有机二亚磷酸酯可以用洗涤介质处理一次或依次处理多次。合适的洗

涤介质是有机二亚磷酸酯(I)在其中不溶解或者仅少量溶解且容易溶解二亚磷酸酯中的杂质的那些。优选的洗涤介质是上述第二溶剂(L2)。优选将也用于沉淀的第二溶剂(L2)用作洗涤介质。特别优选的洗涤介质是甲醇。在特别优选的实施方案中,首先用甲醇对有机二亚磷酸酯进行单次或多次洗涤,然后用丙酮洗涤以置换甲醇。

[0129] 惊人地发现向洗涤介质中加入碱对由本发明方法提纯的有机二亚磷酸酯的稳定性具有有利效果。在多个洗涤步骤的情况下,该碱可以加入一个或多个洗涤步骤中。这例如适用于在多个洗涤步骤情况下在最后洗涤步骤中使用的洗涤介质。该碱特别优选在使用甲醇的所有洗涤步骤中加入。在优选实施方案中,由液相中分离出的有机二亚磷酸酯因此首先用碱性甲醇单次或多次洗涤,最后用丙酮洗涤以置换甲醇并置换碱残余物。

[0130] 该碱有利地溶于该洗涤介质中。合适的碱例如为碱金属氢氧化物,例如NaOH和KOH,以及碱金属醇盐,例如甲醇钠、甲醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇钾、叔戊醇钠和叔戊醇钾等。

[0131] 优选使用碱金属醇盐,尤其是甲醇钠作为碱。

[0132] 在特别优选的实施方案中,将其中加有甲醇钠作为碱的甲醇用作洗涤介质。

[0133] 碱基于该洗涤介质的总重量优选以0.01-10重量%,特别优选0.05-5重量%的量加入该洗涤介质中。

[0134] 碱作为洗涤介质的添加剂使用显著降低有机二亚磷酸酯在受热时,例如在150℃以上的温度下干燥时分解不再可控的危险。

[0135] 对于用洗涤介质洗涤的设计,下面在步骤d)下所给信息完全引入作为参考。

[0136] 用于提纯的有机二亚磷酸酯优选选自例如如EP0 214 622A2,US4,668,651,US4,769,498,US5,663,403,US5,728,861和US6,172,267中所述的二亚磷酸酯化合物,这些文献全部作为参考引入本文。

[0137] 本发明方法还适合提纯其中磷原子之一或者两个磷原子不为杂环的一部分的有机二亚磷酸酯。该类有机二亚磷酸酯例如可以通过使PCl₃与2摩尔当量或4摩尔当量合适一元醇(而不是1摩尔当量或2摩尔当量形成侧翼的二醇)反应并随后与在磷原子之间形成桥接基团的二醇反应而得到。该类二亚磷酸酯化合物及其制备例如描述于US4,748,261,US4,885,401,US5,235,113和US5,391,801中,这些文献全部作为参考引入本文。

[0138] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US4,668,651中提到的化合物,尤其是在第9栏第25行至第16栏第53行和实施例1-11中描述的化合物以及还有配体A-Q。

[0139] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US4,748,261中提到的化合物,尤其是在第14栏第26行至第62栏第48行和实施例1-14中描述的化合物以及还有配体1-8。

[0140] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US4,769,498中提到的化合物,尤其是在第9栏第27行至第18栏第14行和实施例1-14中描述的化合物以及还有配体A-Q。

[0141] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US4,885,401中提到的化合物,尤其是在第12栏第43行至第30栏和实施例1-14中描述的化合物以及还有配体1-8。

[0142] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US5,235,113中提到的化合物,尤其是在第7栏至第40栏第11行和实施例1-22中描述的化合物。

[0143] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US5,391,801中提到的化合物,尤其是在第7栏至第40栏第38行和实施例1-22中描述的化合物。

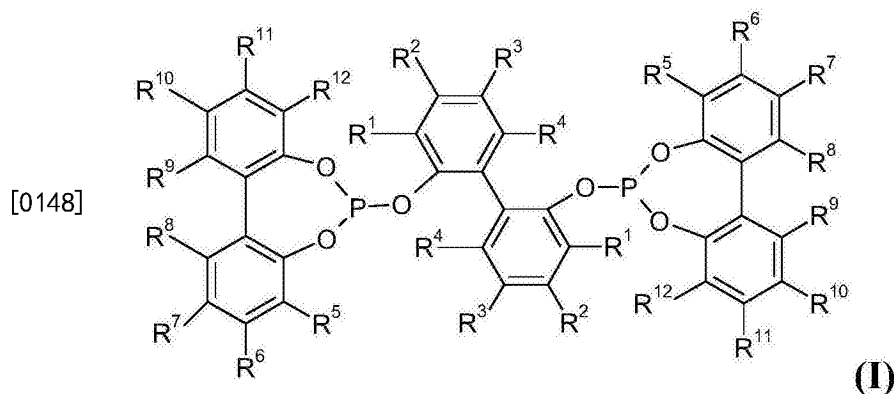
[0144] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US5,663,403中提到的化合物,尤其

是在第5栏第23行至第26栏第33行和实施例1-13中描述的化合物。

[0145] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US5,728,861中提到的化合物,尤其是在第5栏第23行至第26栏第23行和实施例1-13中描述的化合物以及还有配体1-11。

[0146] 在特别优选的实施方案中,可能的化合物是在US6,172,267中提到的化合物,尤其是在第11栏至第40栏第48行以及实施例1和2中描述的化合物以及还有配体1-11。

[0147] 根据本发明,该有机二亚磷酸酯选自通式(I)的化合物:



[0149] 其中 R^1 - R^{12} 具有上面和下文所示含义。

[0150] 对本发明而言,卤素为氟、氯、溴或碘,优选氟、氯或溴。

[0151] 在下文中,表述“ C_1 - C_{12} 烷基”包括直链和支化 C_1 - C_{12} 烷基。优选未取代的直链或支化 C_1 - C_8 烷基,非常特别优选 C_1 - C_6 烷基。 C_1 - C_{12} 烷基的实例尤其是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基(1,1-二甲基乙基)、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、正辛基、2-乙基己基、2-丙基庚基、壬基、癸基。

[0152] 就表述“ C_1 - C_{12} 烷基”而言的上述解释也适用于 C_1 - C_{12} 烷氧基中的烷基。优选未取代的直链或支化 C_1 - C_6 烷氧基。

[0153] 取代的 C_1 - C_{12} 烷基和取代的 C_1 - C_{12} 烷氧基取决于其链长度可以具有一个或多个(例如1、2、3、4或5个)取代基 R^a 。取代基 R^a 优选独立地选自 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、氟、氯、溴、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基。

[0154] 对本发明而言,表述“亚烷基”是指优选具有1-6个碳原子的直链或支化链烷二基。这些包括亚甲基($-CH_2-$)、亚乙基($-CH_2-CH_2-$)、亚正丙基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)、亚异丙基($-CH_2-CH(CH_3)-$)等。

[0155] 对本发明而言,表述“ C_3 - C_{12} 环烷基”包括具有3-12个,尤其是5-12个碳原子的单环、双环或三环烷基。它们包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、环十五烷基、降冰片基或金刚烷基。

[0156] 对本发明而言,表述“ C_3 - C_{12} 杂环烷基”包括具有3-12个,尤其是5-12个碳原子的非芳族饱和或部分不饱和脂环族基团。 C_3 - C_{12} 杂环烷基优选具有4-8个,特别优选5或6个环原子。与环烷基相反,杂环烷基中的1、2、3或4个环碳被杂原子或含杂原子基团替代。杂原子或

含杂原子基团优选选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 和 $-S(=O)_2-$ 。 C_3-C_{12} 杂环烷基的实例为四氢噻吩基、四氢呋喃基、四氢吡喃基和二噁烷基。

[0157] 取代的 C_3-C_{12} 环烷基和取代的 C_3-C_{12} 杂环烷基取决于其环尺寸可以具有一个或多个(例如1、2、3、4或5个)取代基 R^b 。取代基 R^b 优选独立地选自 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_3-C_{12} 杂环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、氟、氯、溴、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基。取代的 C_3-C_{12} 环烷基优选带有一个或多个,例如1、2、3、4或5个 C_1-C_6 烷基。取代的 C_3-C_{12} 杂环烷基优选带有一个或多个,例如1、2、3、4或5个 C_1-C_6 烷基。

[0158] 取代的 C_3-C_{12} 环烷基的实例是2-和3-甲基环戊基,2-和3-乙基环戊基,2-、3-和4-甲基环己基,2-、3-和4-乙基环己基,2-、3-和4-丙基环己基,2-、3-和4-异丙基环己基,2-、3-和4-丁基环己基,2-、3-和4-仲丁基环己基,2-、3-和4-叔丁基环己基,2-、3-和4-甲基环庚基,2-、3-和4-乙基环庚基,2-、3-和4-丙基环庚基,2-、3-和4-异丙基环庚基,2-、3-和4-丁基环庚基,2-、3-和4-仲丁基环庚基,2-、3-和4-叔丁基环庚基,2-、3-、4-和5-甲基环辛基,2-、3-、4-和5-乙基环辛基,2-、3-、4-和5-丙基环辛基。

[0159] 对本发明而言,表述“ C_6-C_{20} 芳基”包括单环或多环芳族烃基。这些具有6-20个环原子,特别优选6-14个环原子,尤其是6-10个环原子。芳基优选为 C_6-C_{10} 芳基。芳基特别优选为苯基、萘基、蒽基、茚基、茈基、蒽基、菲基、并四苯基、屈基(chrysenyl)、芘基、晕苯基、茈基等。芳基尤其为苯基或萘基。

[0160] 取代的 C_6-C_{20} 芳基取决于其环尺寸可以具有一个或多个(例如1、2、3、4或5个)取代基 R^c 。取代基 R^c 优选独立地选自 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_3-C_{12} 杂环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、氟、氯、溴、氰基、甲酰基、酰基和烷氧羰基。

[0161] 取代的 C_6-C_{20} 芳基优选为取代的 C_6-C_{10} 芳基,尤其是取代的苯基或取代的萘基。取代的 C_6-C_{20} 芳基优选带有一个或多个,例如1、2、3、4或5个选自 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、氯和溴的取代基。

[0162] 对本发明而言,术语“酰基”是指通常具有2-11个,优选2-8个碳原子的链烷酰基或芳酰基。它们例如包括乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、2-乙基己酰基、2-丙基庚酰基、新戊酰基、苯甲酰基或萘甲酰基。

[0163] 对本发明而言,羧酸化物优选为羧酸官能团的衍生物,尤其是羧酸酯官能团或羧酰胺官能团。该类官能团例如包括与 C_1-C_4 链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇的酯。还包括伯酰胺及其N-烷基和N,N-二烷基衍生物。

[0164] 稠合环体系可以是通过稠合(融合)连接的芳族、氢化芳族和环状化合物。稠合环体系包含2、3或不止3个环。取决于连接类型,区分为在邻位稠合之间稠合的环体系,即各环与各相邻环共享边或两个原子,以及其中一个碳原子属于不止两个环的迫位稠合。在稠合环体系中,优选邻位稠合环体系。

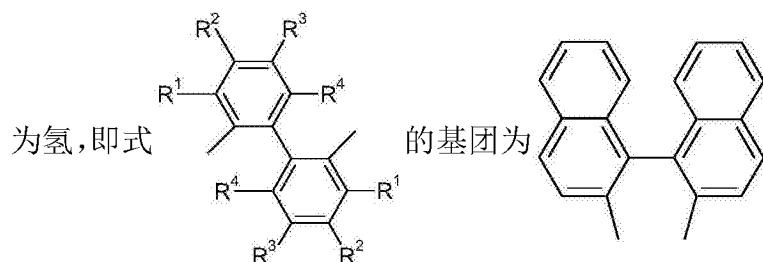
[0165] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^1 和 R^3 各自相互独立地为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基且 R^2 和 R^4 各自为氢。更优选基团 R^1 和 R^3 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^2 和 R^4 各自为氢。

[0166] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^1 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基且基团 R^2 各自为氢。更优选 R^1 、 R^3 和 R^4 独立地选自甲基、乙基和甲氧基且 R^2 为氢。

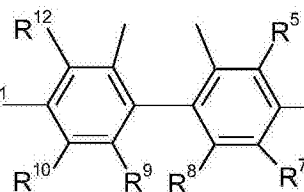
[0167] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^4 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为氢。更优选基团 R^4 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为氢。

[0168] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^1 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为氢。更优选基团 R^1 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为氢。

[0169] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^3 和 R^4 一起形成稠合苯环且 R^1 和 R^2 各自



[0170] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,两个基团 R^{11} 和 R^{12} 可以具有



相同或不同含义。在优选实施方案中,这两个基团具有相同含义。

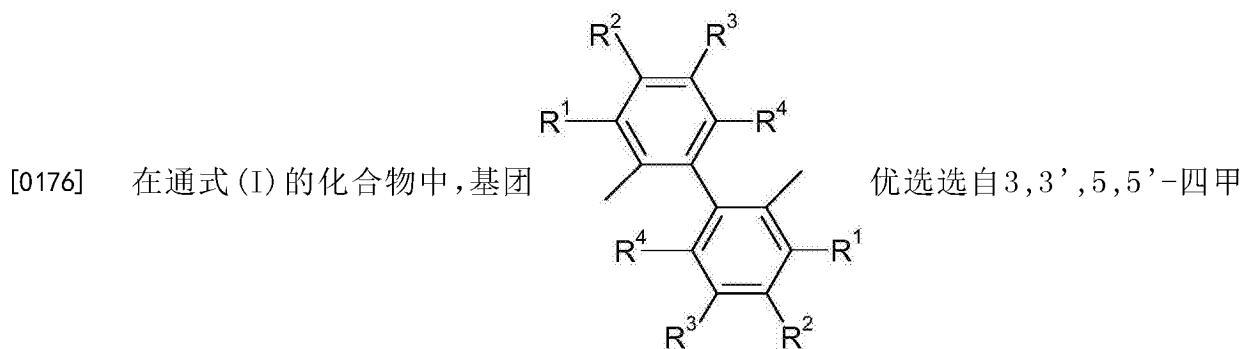
[0171] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^5 和 R^{12} 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自为氢。更优选 R^5 和 R^{12} 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自为氢。

[0172] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^5 、 R^7 、 R^{10} 和 R^{12} 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^6 、 R^8 、 R^9 和 R^{11} 各自为氢。更优选 R^5 、 R^7 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^6 、 R^8 、 R^9 和 R^{11} 各自为氢。

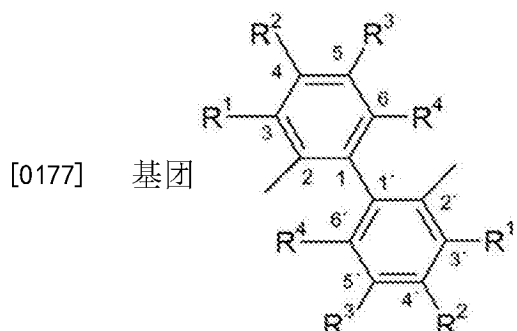
[0173] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^6 和 R^{11} 各自为氢。更优选 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^6 和 R^{11} 各自为氢。

[0174] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,优选基团 R^8 和 R^9 各自相互独立地为 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基且 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为氢。更优选 R^8 和 R^9 独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基和甲氧基且 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为氢。

[0175] 在通式(I)的有机二亚磷酸酯中,基团 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自优选为氢。

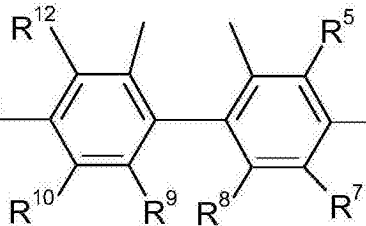


基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二氯-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二乙基-5,5'-二溴-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二甲基-5,5'-二正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四异丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3',5,5'-四(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、3,3'-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

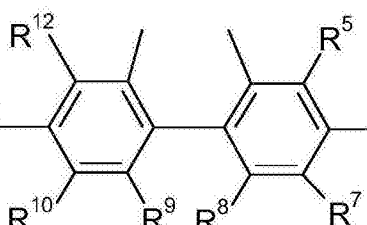


特别优选为3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-

联苯-2,2'-二基,即特别优选通式(I)的有机二亚磷酸酯中的基团 R^1 和 R^3 各自为叔丁基且 R^2 和 R^4 各自为氢。

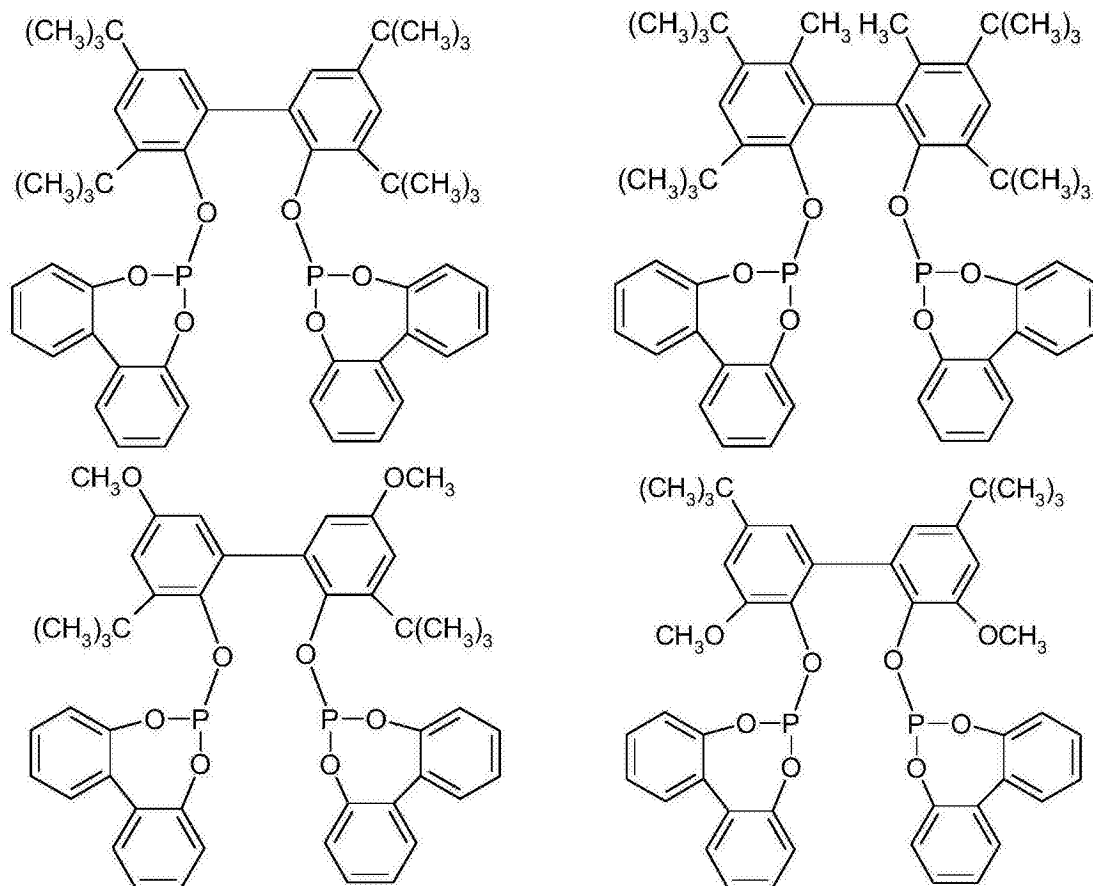
[0178] 在通式(I)的化合物中,基团 R^{11} —— R^6 优选独立地选自1,

1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二氯-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二溴-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正戊基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1-二甲基丙基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-己基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-庚基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-2-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-3-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二-4-辛基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(1,1,3,3-四甲基丁基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5',6,6'-四甲基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二苯基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二乙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丙氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二正丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二仲丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二异丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基、5,5'-二叔丁氧基-1,1'-联苯-2,2'-二基和1,1'-联二萘-2,2'-二基。

[0179] 基团 R^{11} —— R^6 特别优选均为1,1'-联苯-2,2'-二基。

[0180] 本发明方法特别优选适合提纯下列有机二亚磷酸酯:

[0181]



[0182]

[0183] 具体而言,式(I)的有机二亚磷酸酯为6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因。

[0184] 步骤a)

[0185] 在本发明方法的优选实施方案中,在步骤a)中提供的粗有机二亚磷酸酯的溶液为来自有机二亚磷酸酯的制备的反应输出物。

[0186] 在步骤a)中提供的粗有机二亚磷酸酯的溶液优选为来自如EP0 214622A2,US4,668,651,US4,748,261,US4,769,498,US4,885,401,US5,235,113,US5,391,801,US5,663,403,US5,728,861,US6,172,267,W02003/062171和W02003/062251所述的生产方法的反应输出物。

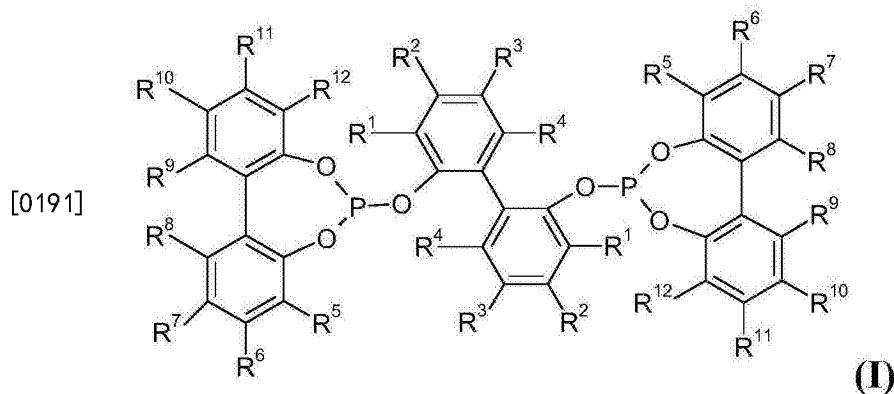
[0187] 在优选实施方案中,在步骤a)中提供的粗有机二亚磷酸酯的溶液为来自如

W02003/062171和W02003/062251所述的生产方法的反应输出物。

[0188] 在步骤a)中提供的粗有机二亚磷酸酯的溶液优选具有选自甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、枯烯、茴香醚及其混合物的溶剂。尤其使用包含甲苯或由甲苯构成的溶剂。当然还可以使来自有机二亚磷酸酯的制备的反应输出物进行溶剂交换以在步骤a)中提供粗有机二亚磷酸酯的溶液。然而,并不优选该程序。

[0189] 根据本发明用于提纯的二亚磷酸酯的制备原则上可以借助已知的卤化磷-醇缩合反应的顺序进行。

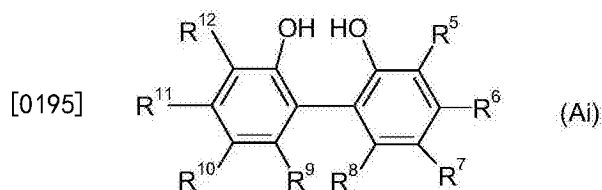
[0190] 具体实施方案是如下一种方法,其中有机二亚磷酸酯(I):



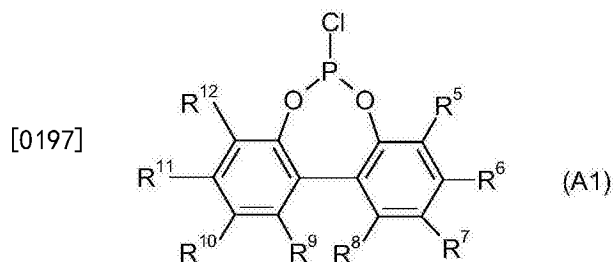
[0192] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 如上所定义,

[0193] 通过如下步骤制备:

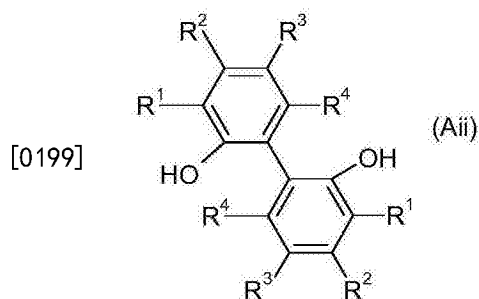
[0194] i) 使通式(Ai)的二醇:



[0196] 与 PCl_3 反应而得到化合物(A1):



[0198] ii) 使至少一种化合物(A1)与通式(Aii)的二醇反应:



[0200] 得到有机二亚磷酸酯(I)。

[0201] 对于基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 的合适且优选实施方案,上面对这些基团所述内容全部作为参考引入。

[0202] 作为制备有机二亚磷酸酯的溶剂,优选使用对应于上述第一溶剂(L1)的溶剂或溶剂混合物。

[0203] 步骤i)或ii)中的至少一个优选在碱存在下进行。

[0204] 合适的碱通常例如为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、叔胺、碱性离子交换树脂等。这些例如包括NaOH、KOH、 $Ca(OH)_2$ 、三乙胺、三丙胺、三丁胺等。优选叔胺,尤其是三乙胺。

[0205] 特别优选如下一种方法,其中步骤i)或ii)中的至少一个在碱存在下进行,该碱选自与在相应反应步骤中形成的氢卤酸形成盐的碱,该盐在相应反应步骤的反应产物在该液体盐的除去过程中不显著分解的温度下为液体且该盐与相应反应步骤的反应介质形成两个不溶混的液相。

[0206] 这类合适的碱描述于W02003/062171和W02003/062251中,这些文献全部作为参考引入本文。优选的这类碱为1-甲基咪唑、1-正丁基咪唑、2-甲基吡啶和2-乙基吡啶。

[0207] 在后一方法方案中,主要部分的在缩合反应中由氢卤酸和碱形成的酸式盐可以有利地通过简单相分离除去。然而,随后提纯来自本发明提纯方法的反应输出物对所得有机二亚磷酸酯(I)具有有利效果。以此方式可以实现上述杂质比例的进一步显著降低。

[0208] 在优选实施方案中,在步骤i)中的反应在催化量的氮碱的酸式盐存在下进行。该酸式盐优选衍生于选自在每种情况下未取代或取代的咪唑类、吡啶类、1H-吡唑类、1-吡唑啉类、3-吡唑啉类、咪唑啉类、噻唑类、~~噁~~唑类、1,2,4-三唑类和1,2,3-三唑类的氮碱。该酸式盐特别优选衍生于选自盐酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、2,4,6-三甲基苯甲酸和三氟甲磺酸的酸。尤其使用N-甲基咪唑~~鎓~~盐酸盐。

[0209] 步骤b1)(=方法方案1)

[0210] 根据本发明,在该方法方案中通过部分除去第一溶剂(L1)而使有机二亚磷酸酯部分沉淀并加入第二溶剂(L2)以使沉淀完全。

[0211] 部分除去第一溶剂(L1)可以通过本领域熟练技术人员已知的常规方法进行。这些包括在减压下和/或在升高的温度下蒸发。

[0212] 溶剂(L1)优选除去基于最初用量为至少10重量%,优选至少20重量%,尤其是至少30重量%的程度。若将甲苯用作第一溶剂(L1),则这尤其除去基于最初用量为至少50重量%,更具体为至少60重量%的程度。

[0213] 溶剂(L1)优选除去基于最初用量为不超过95重量%,特别优选不超过90重量%的程度。

[0214] 有机二亚磷酸酯在溶剂(L1)的除去过程中部分沉淀。

[0215] 在优选实施方案中,在加入第二溶剂(L2)之前冷却包含第一溶剂(L1)和部分沉淀的有机二亚磷酸酯的组合物并在第二溶剂(L2)的加入过程中将该温度保持低水平。在第二溶剂(L2)的加入过程中温度优选不超过20℃,特别优选不超过15℃。

[0216] 步骤b2)(=方法方案2)

[0217] 在步骤a)中提供的溶液在加入步骤b2)中的第二溶剂中时优选具有的温度为50-180℃,优选60-150℃,尤其是70-130℃。

[0218] 步骤b2)中的第二溶剂优选在加料发生时具有的温度为0-50℃,优选15-45℃,尤其是15-30℃。

[0219] 在步骤b2)中当将在步骤a)中提供的溶液加入第二溶剂中时的温度差优选至少为20℃,更优选至少30℃,尤其是至少40℃。

[0220] 在优选实施方案中,在步骤b2)中将第二溶剂(L2)放入反应容器中并将在步骤a)中提供的有机二亚磷酸酯的溶液作为进料流供入初始加入的溶剂(L2)之上的空间中。

[0221] 这可以使用其出口开孔终止于初始加入的溶剂(L2)之上的常规加料装置实现。该加料可以以单独液滴形式或者以射流形式进行。供入的量可以借助常规计量装置,如阀、计量泵等调节。若将有机二亚磷酸酯的热溶液加入初始加入的溶剂(L2)中,则可以将加料装置完全隔热。

[0222] 将有机二亚磷酸酯的溶液加入溶剂(L2)中有利地以使得它以自由降落发生,即不接触壁且不接触搅拌器叶片,从而避免形成团块的方式进行。步骤c)

[0223] 根据本发明,在根据上述两种方法方案的步骤c)中由液相分离出沉淀的有机二亚磷酸酯。

[0224] 该分离例如可以通过过滤或离心进行。该分离优选通过过滤进行。常规过滤方法例如是滤饼过滤和深床过滤(例如如A.Rushton,A.S.Ward,R.G.Holdich:Solid-Liquid Filtration and Separation Technology,VCH Verlagsgesellschaft,Weinheim1996,第177页及随后各页,K.J.Ives,A.Rushton(编辑):Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation,NATO ASI Series E No.88,Martinus Nijhoff,Dordrecht1985,第90页及随后各页所述)以及错流过滤(例如如J.Altmann,S.Ripperger,J.Membrane Sci.124(1997),第119-128页所述)。为了加速过滤,可以在固体侧加压或者流出侧减压下进行。常规离心方法例如描述于G.Hultsch,H.Wilkesmann,“Filtering Centrifuges”,D.B.Purchas,Solid-Liquid Separation,Upland Press,Croydon1977,第493-559页以及H.Trawinski,“Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen”,Chem.Ztg.83(1959),606-612中。可以使用各种构造类型如管式离心机和篮式离心机,以及还有推进式离心机和可逆过滤离心机及板式分离器。

[0225] 在步骤c)中分离出的液相需要的话可以进行后处理。在本发明方法的优选实施方案中,将该液相分离成基本包含第一溶剂(L1)和第二溶剂(L2)的级分(C1)以及基本包含杂质的级分(C2)。为此,第一和第二溶剂(L1和L2)例如可以通过汽化而至少部分由液相分离出来。合适的分离设备是常用于该目的的蒸馏塔和蒸发器,例如降膜蒸发器、强制循环闪蒸发器、短程蒸发器或薄膜蒸发器。由于大多数杂质的低挥发性,通常可以省略在分离沸点相互接近的混合物中所使用的复杂设备,例如复杂塔内件、具有大数目理论塔板的塔等。包含第一溶剂(L1)和第二溶剂(L2)的级分(C1)可以进一步分离成基本包含第一溶剂(L1)的级分(C1L1)和基本包含第二溶剂(L2)的级分(C1L2)。适合通过蒸馏后处理的设备包括蒸馏塔如可以装备泡罩、筛板、筛盘、填料、无规填料元件、阀、侧取口等的板式塔,蒸发器如薄膜蒸发器、降膜蒸发器、强制循环蒸发器、Sambay蒸发器等及其组合。

[0226] 级分(C1L1)和/或(C1L2)可以再用作由本发明方法提纯有机二亚磷酸酯的第一溶

剂(L1)和/或第二溶剂(L2)。此时第二溶剂(L2)包含小比例(例如至多约5重量%)的第一溶剂(L1)通常并不重要。

[0227] 基本包含杂质的级分(C2)由该方法排出。它例如可以送入热利用中。

[0228] 在本发明方法的步骤c)中得到的有机二亚磷酸酯具有足以在均相催化中用作配体的纯度。然而,尤其对于在连续催化方法中的使用可能有利的是将在步骤c)中分离出的有机二亚磷酸酯在步骤b)中进一步洗涤。

[0229] 步骤d)

[0230] 在本发明的具体实施方案中,在步骤c)中得到的有机二亚磷酸酯通过用液体洗涤介质洗涤进行进一步后处理。

[0231] 已经发现用液体洗涤介质处理对于根据方法方案1(步骤a)、b1)和c))得到的结晶有机二亚磷酸酯和根据方法方案2(步骤a)、b2)和c))得到的那些都是有利的。在根据方法方案2(步骤a)、b2)和c))得到的有机二亚磷酸酯的情况下,除了用液体洗涤介质单次或多次处理外无需进一步提纯。

[0232] 若根据方法方案1(步骤a)、b1)和c))得到的有机二亚磷酸酯仍包含少量包藏溶剂和/或少量杂质,则可以将它们进行包括在步骤d)中重结晶的额外后处理。重结晶和用液体洗涤介质处理的组合在方案1)中是优选的。

[0233] 合适的洗涤介质是上述那些。特别优选的洗涤介质是甲醇。

[0234] 用洗涤介质处理有机二亚磷酸酯优选在环境温度下进行。用洗涤介质处理有机二亚磷酸酯更优选在至少15℃的温度下,特别优选在15-20℃的温度下进行。用洗涤介质处理有机二亚磷酸酯优选在不超过30℃的温度下进行。

[0235] 为了除去所包含的杂质,可以将步骤c)中得到的有机二亚磷酸酯用洗涤介质处理一次或依次处理多次。为此,使有机二亚磷酸酯与洗涤介质在合适的设备中直接接触并且随后由有机二亚磷酸酯分离出洗涤介质。合适的设备例如是搅拌容器,其必要的话可以提供有加热装置以及冷凝并再循环洗涤介质的装置。另一合适的设备是吸滤器,滤饼在其上用洗涤介质洗涤。有机二亚磷酸酯与该洗涤介质的分离例如通过过滤或离心进行。为了加速过滤,可以在固体侧加压或者流出侧减压下进行。

[0236] 如上所述,优选将碱加入洗涤介质中。在多个洗涤步骤的情况下,该碱可以在一个或多个洗涤步骤中加入。这例如适用于在多个洗涤步骤情况下在最后洗涤步骤中使用的洗涤介质。若有机二亚磷酸酯首先用碱性甲醇单次或多次洗涤,随后用丙酮洗涤,则该碱优选加入至少一个使用甲醇的洗涤步骤中。该碱特别优选在所有使用甲醇的洗涤步骤中加入。在优选实施方案中,在步骤c)中得到的有机二亚磷酸酯首先使用碱性甲醇进行单次或多次洗涤,然后用丙酮洗涤以置换甲醇并置换碱残余物。

[0237] 合适的碱是上面作为洗涤介质添加剂提到的那些。优选将碱金属醇盐,尤其是甲醇钠用作碱。

[0238] 在具体实施方案中,将已经加有甲醇钠的甲醇用作洗涤介质。

[0239] 碱优选基于第二溶剂(L2)的总重量以0.01-10重量%,特别优选0.05-1重量%,尤其是0.05-0.5重量%的量加入洗涤介质中。

[0240] 负载有杂质的洗涤介质例如可以通过蒸馏后处理并且可以再用作洗涤介质。排出已经分离出的杂质。

[0241] 由本发明的提纯方法得到的通式 (I) 的化合物可以在连续方法中有利地作为催化剂用配体。这里可以显著降低与上述杂质相关的缺点,尤其是催化剂操作寿命的降低。由本发明的提纯方法得到的通式 (I) 的化合物还显示出良好的流动性。此外,它们显示出低结块倾向且还可以长期储存。在许多情况下有利地不需要在使用前的机械粉碎。

[0242] 由本发明的提纯方法得到的通式 (I) 的化合物有利地作为加氢甲酰化、氢氰化或氢化用过渡金属催化剂的配体。

[0243] 反应介质中的金属浓度通常为约1-10000ppm。配体与过渡金属的摩尔比通常为约0.5:1-1000:1,优选1:1-500:1。

[0244] 本领域熟练技术人员将根据待催化的反应选择该过渡金属。该过渡金属优选为元素周期表第8、9或10族金属。该过渡金属特别优选选自第9和10族金属(即Co、Ni、Rh、Pd、Ir、Pt)。

[0245] 用于上述方法之一中的催化剂除了上述式 (I) 化合物外可以进一步包含至少一种其他配体,后者优选选自羧酸盐、乙酰丙酮化物、芳基磺酸盐、烷基磺酸盐、氢化物、CO、烯烃、二烯烃、环烯烃、腈、芳烃和杂芳烃、醚类以及单齿、二齿和多齿氨基亚磷酸酯(phosphoramidite)和亚磷酸酯配体。其他配体尤其选自氢化物、CO和烯烃,即能够在加氢甲酰化条件下与二亚磷酸酯 (I) 和中心原子一起形成催化剂的活性形式的组分。

[0246] 在优选实施方案中,本发明所用催化剂在用于该反应的反应器中就地制备。然而,需要的话催化剂还可以分开制备并且通过常规方法分离。为了就地制备本发明催化剂,例如可以使至少一种根据本发明提纯的配体、过渡金属的化合物或配合物、任选至少一种其他额外的配体和任选活化剂在惰性溶剂中在待催化的反应条件下反应。

[0247] 合适的催化剂前体非常一般性地为过渡金属、过渡金属化合物和过渡金属配合物。

[0248] 合适的铑化合物或配合物例如为铑 (II) 和铑 (III) 盐如羧酸铑 (II) 或铑 (III),乙酸铑 (II) 和铑 (III) 等。还合适的是铑配合物如双羰基铑乙酰丙酮化物、乙酰丙酮根合二乙烯铑 (I)、乙酰丙酮根合环辛二烯基铑 (I)、乙酰丙酮根合降冰片二烯基铑 (I)、乙酰丙酮根合羰基三苯基膦铑 (I) 等。

[0249] 适合制备加氢甲酰化催化剂的钴化合物例如为硫酸钴 (II),碳酸钴 (II),其胺或水合物配合物,羧酸钴如乙酸钴、乙基己酸钴、环烷酸钴和己酸钴。钴的羰基配合物如八羰基二钴、十二羰基四钴和十六羰基六钴也是合适的。

[0250] 所述过渡金属化合物和配合物以及进一步合适的过渡金属化合物和配合物原则上是已知的且充分描述于文献中,或者可以由本领域熟练技术人员使用类似于已知化合物的那些的方式制备。

[0251] 本发明催化剂优选用于加氢甲酰化中。在加氢甲酰化催化剂的情况下,催化活性物质通常由在每种情况下在加氢甲酰化条件下使用的催化剂或催化剂前体形成。为此,优选将元素周期表第9族元素,尤其是铑或钴用作金属。

[0252] 在加氢甲酰化和/或催化剂的后处理中,可以使用提高催化活性和/或避免该催化剂分解的措施。该类方法尤其描述于EP0 590 613,EP0 865 418,EP0 874 796,EP0 874 797,EP0 876 321,EP0 876 322,EP0 904 259,EP1 019 352和EP1 019 353。这些文献的教导在此作为参考引入。

[0253] 加氢甲酰化可以在合适溶剂中进行,该溶剂在相应反应条件下呈惰性。合适的溶剂例如为在加氢甲酰化中形成的醛类以及更高沸点的反应组分,例如醛醇缩合产物。其他合适的溶剂是芳烃如甲苯和二甲苯类,烃和烃混合物,脂族羧酸与链烷醇的酯,例如 **Texanol®** 以及芳族羧酸的酯,例如邻苯二甲酸C₈-C₁₃二烷基酯。

[0254] 对于加氢甲酰化催化剂的制备和用途,将下列文献的教导作为参考引入:EP0 214 622A2,US4,668,651,US4,748,261,US4,769,498,US4,885,401,US5,235,113,US5,391,801,US5,663,403,US5,728,861,US6,172,267,DE103 60 771A1,W02003/062171和W02003/062251。

[0255] 适合本发明加氢甲酰化方法的烯烃原料原则上是所有包含一个或多个烯属不饱和和双键的化合物。它们包括具有端部双键的烯烃和具有内部双键的那些,直链和支化烯烃,环状烯烃和具有在加氢甲酰化条件下基本呈惰性的取代基的烯烃。优选包含具有2-12个,尤其是3-8个碳原子的烯烃的烯烃原料。

[0256] 合适的 α -烯烃例如为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯等。优选的支化内烯烃是C₄-C₂₀烯烃如2-甲基-2-丁烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-2-戊烯,内庚烯混合物,支化内辛烯混合物,支化内壬烯混合物,支化内癸烯混合物,支化内十一碳烯混合物,支化内十二碳烯混合物等等。其他合适的烯烃是C₅-C₈环烯烃如环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯及其衍生物,例如其具有1-5个烷基取代基的C₁-C₂₀烷基衍生物。其他合适的烯烃是乙烯基芳烃,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-异丁基苯乙烯等。其他合适的烯烃是 α,β -烯属不饱和单羧酸和/或二羧酸的酯、单酯和酰胺,例如3-戊烯酸甲酯、4-戊烯酸甲酯、油酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯,不饱和腈类如3-戊烯腈、4-戊烯腈、丙烯腈,乙烯基醚类如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基丙基醚等,氯乙炔,烯丙基氯,C₃-C₂₀链烯醇、C₃-C₂₀链烯二醇和C₃-C₂₀链二烯醇,例如烯丙醇、己-1-烯-4-醇、辛-1-烯-4-醇、2,7-辛二烯-1-醇。其他合适的底物是具有分离的或共轭双键的二烯烃或多烯烃。这些例如包括1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-辛二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯、乙烯基环己烯、二环戊二烯、1,5,9-环辛三烯以及丁二烯均聚物和共聚物。

[0257] 在具体实施方案中,将工业可得的含烯烃的烃混合物用于加氢甲酰化方法中。

[0258] 优选的工业烯烃混合物是C₄馏分。C₄馏分例如可以通过汽油的流化床催化裂化或蒸汽裂化或粗汽油的蒸汽裂化得到。取决于C₄馏分的组成,区分为全C₄馏分(粗C₄馏分)、分离出1,3-丁二烯之后的萃余液I和分离出异丁烯之后的萃余液II。萃余液II特别适合作为加氢甲酰化用含烯烃的烃混合物。

[0259] 特别优选的工业烯烃混合物是C₃馏分。适合作为原料的丙烯料流不仅可以包含丙烯,而且可以包含丙烷。丙烷含量例如为0.5-40重量%,尤其是2-30重量%丙烷。

[0260] 上述方法的反应条件原则上为本领域熟练技术人员所已知。本领域熟练技术人员因此可以在与相应方法相关的文献中找到合适的反应器和反应条件并按常规修改它们。合适的反应温度通常为-100℃至500℃,优选-80℃至250℃。合适的反应压力通常为0.0001-600巴,优选0.5-300巴。这些方法通常可以连续、半连续或分批进行。优选连续方法。适合连续反应的反应器为本领域熟练技术人员所已知且例如描述于Ullmanns **Enzyklopädie**

der technischen Chemie,第1卷,第3版,1951,第743页及随后各页中。合适的压力额定反应器同样为本领域熟练技术人员所已知且例如描述于Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第1卷,第3版,1951,第769页及随后各页中。

[0261] 通过本发明的提纯方法得到的通式(I)的化合物可以有利地作为氢氰化用催化剂的配体。

[0262] 用于氢氰化的催化剂还包括第VIII过渡族金属,尤其是镍、钌、铑、钯、铂,优选镍、钯和铂,非常特别优选镍的配合物。金属配合物可以如上所述制备。这同样适用于本发明氢氰化催化剂的就地制备。氢氰化方法描述于J.March,Advanced Organic Chemistry,第4版,第811-812页中,该文献作为参考引入本文。

[0263] 对于氢氰化催化剂的制备和用途,将US6,127,567完全作为参考引入。

[0264] 已经通过本发明方法提纯的有机二亚磷酸酯也有利地作为氢化催化剂的配体。用于氢化的本发明催化剂优选包含至少一种元素周期表第9或10族金属,即选自Rh、Ir、Ni、Co、Pd和Pt的金属。

[0265] 催化剂的用量尤其取决于相应催化活性金属和使用它的形式并且可以由本领域熟练技术人员在各种特定情况下确定。因此,例如包含Ni或Co的氢化催化剂基于待氢化化合物的重量以优选0.1-70重量%,特别优选0.5-20重量%,尤其是1-10重量%的量使用。所示催化剂的量涉及活性金属的量,即该催化剂的催化活性组分。当使用例如包含铑、钌、钯或钯的贵金属催化剂时,它们的用量为约1/10。

[0266] 氢化优选在0-250℃,特别优选20-200℃,尤其是50-150℃的温度下进行。

[0267] 氢化反应中的反应压力优选为1-300巴,特别优选50-250巴,尤其是150-230巴。

[0268] 反应压力和反应温度均尤其取决于所用氢化催化剂的活性和量并且可以由本领域熟练技术人员在各种特定情况下确定。

[0269] 氢化可以在合适的溶剂中进行或者在本体中未稀释地进行。合适的溶剂是在反应条件下呈惰性,即既不与原料或产物反应也本身不会改变并且可以无问题地与所得异烷烃分离的那些。合适的溶剂例如包括开链和环状醚,例如乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃或1,4-二噁烷,以及醇类,尤其是C₁-C₃链烷醇,如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇。上述溶剂的混合物也合适。

[0270] 氢化所需氢气可以以纯净形式或者含氢气体混合物形式使用。然而,后者一定不能包含任何损害量的催化剂毒物如含硫化合物或CO。合适含氢气体混合物的实例是来自重整方法的那些。然而,优选使用纯净形式的氢气。

[0271] 氢化可以连续或分批进行。

[0272] 氢化通常通过首先加入待氢化化合物,任选在溶剂中的待氢化化合物而进行。然后优选将该反应溶液与氢化催化剂在引入氢气之前混合。取决于所用氢化催化剂,氢化在升高的温度和/或超级大气压力下进行。在超级大气压力下的反应当该反应在加压下进行,可以使用由现有技术已知的常规压力容器,如高压釜、搅拌高压釜和加压反应器进行。若不使用超级大气压力的氢气,则可以使用适合大气压力的常规现有技术反应设备。实例是优选装备蒸发冷却、合适混合器、引入装置、任选换热器元件和惰性气体保护装置的常规搅拌容器。在连续操作模式下,氢化可以在常用于该目的的反应容器、管式反应器、固定床

反应器等中在大气压力下进行。

[0273] 本发明由下列非限制性实施例说明。

实施例

[0274] 实施例1:使用甲基咪唑鎓盐酸盐作为催化剂合成6-氯二苯并[d,f][1,2,3]二氧杂磷杂庚因

[0275] 在氮气下将2,2'-二羟基联苯(931.1g,5.0mol)和1-甲基咪唑鎓盐酸盐(0.9g,7.6mmol)置于2000ml双壁反应器中并在2,2'-二羟基联苯熔化之后加热至内部温度为142℃。然后在搅拌的同时开始引入三氯化磷(861.2g,6.26mol),确保三氯化磷不落到热反应器壁上。调节引入速率以使得连接的HCl洗涤塔吸收所有形成的HCl。加入该三氯化磷需要总共3小时。在加入该三氯化磷之后将该混合物在140℃下再搅拌3小时,得到黄色流体反应混合物。然后在40分钟内将反应器抽空至最终真空为16毫巴,以除去过量三氯化磷。通过在140℃/16毫巴下减压搅拌除去最后的三氯化磷残余物并随后将该混合物冷却至65℃。在供入氮气之后加入甲苯(139.2g),将所得浓度为90重量%的产物溶液(1390g)排入螺口瓶中并在氮气下密封。根据³¹P-NMR,产物纯度为98.7%。

[0276] 实施例2:使用N-甲基吡咯烷酮作为催化剂合成6-氯二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因

[0277] 在氮气下向提供有倾斜叶片搅拌器、冷凝器、经由洗涤塔的废气排出装置和产生真空的装置的600升容器中加入2,2'-二羟基联苯(88.0kg,473mol)和N-甲基吡咯烷酮(0.337kg,3.4mol)。通过加热至140℃的内部温度将该混合物熔融并在此时在140℃下在总共7小时内引入三氯化磷(88.5kg,644mol)。在剧烈放出HCl和温和回流下进行轻微吸热反应。在加入所有三氯化磷之后,将该混合物在140℃下再搅拌9小时,然后冷却至50℃的容器内部温度。然后在50℃下将该容器缓慢抽空至最终压力为20毫巴(冷凝器温度5℃)以除去过量三氯化磷。过量三氯化磷在该抽空过程中蒸除。为了完全除去三氯化磷,然后将该容器加热至140℃的内部温度并在该温度和20毫巴下在搅拌3小时。然后将所得产物冷却至90℃并直接用于实施例3中的合成。

[0278] 实施例3:6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因

[0279] 在85℃下在60分钟内在搅拌的同时将3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二醇(92.7kg)在1-甲基咪唑(40.8kg)和甲苯(313.5kg)的混合物中的溶液加入根据实施例2得到的6-氯二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因(118.4kg)的熔体中。在加料结束时存在两相并将这些在80℃下再搅拌1小时。然后将内部温度升至90℃,关闭搅拌器以允许相分离并使各相在90℃下静止分离20分钟。作为下层相得到1-甲基咪唑鎓盐酸盐(59kg)并且这立即结晶。残留在容器中的上层相的³¹P-NMR证实它为6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因在甲苯中的溶液。为了进行根据上述方案1的提纯,将所得容器内容物加热至回流(113℃)并在回流下搅拌3小时。然后在大气压力下蒸除甲苯(总共218kg;在蒸馏结束时容器中的内部温度为124℃)。然后在15℃/h的冷却速率下将容器内容物冷却至70℃(搅拌器

速度:50rpm),然后以10℃/h进一步冷却至20℃。然后在20℃下在5小时内引入甲醇(204kg)并将该混合物在20℃下再搅拌30分钟(搅拌器速度:80rpm)。然后将该容器的内容物(白色悬浮液)以相等部分排入两个不锈钢加压过滤器中。然后按如下对各加压过滤器进行另一程序:然后通过用氮气加压而滤出母液(甲苯/甲醇混合物)。过滤非常快速进行。为了洗涤各加压过滤器上的滤饼,将新鲜甲醇(在每种情况下为135kg)引入该容器中并在18℃和188rpm的搅拌器速度下搅拌10分钟。然后在每种情况下在没有搅拌下将甲醇倾于该加压过滤器上并通过用氮气加压而再次进行过滤。然后用甲醇(在每种情况下为95kg)将各加压过滤器上的滤饼另外洗涤4次,然后借助2巴氮气过夜吹干,直到不再得到滤液。然后将各加压过滤器上的产物在最大50℃下在61小时内借助预热到50℃的氮气流进一步干燥,直到甲醇含量小于0.05%。以白色固体得到产物(总共134.2kg,产率67.7%,基于2,2'-二羟基联苯)。

[0280] 氯化物含量(借助离子色谱法测定):13mg/kg,

[0281] 氮含量(按照ASTM D5762-02测定):37mg/kg。

[0282] 实施例4:6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因

[0283] 在惰性气氛下向2升双壁烧瓶中加入6-氯二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因(445.6g,浓度为90%的甲苯溶液,1.60mol)并将该溶液加热至85℃。此外,向提供有磁力搅拌器的2升锥形瓶中加入1-甲基咪唑(141.0g,1.60mol)和甲苯(791.5g)并将3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯-2,2'-二醇(320.5g,0.78mol)加入搅拌混合物中,导致形成基本无色溶液。在惰性气氛下在80分钟内借助滴液漏斗将该溶液逐滴引入双壁烧瓶中。然后将形成的褐色反应混合物在80℃下维持50分钟,然后加热至90℃。在搅拌另外10分钟后停止搅拌器。形成两相并使这些分离70分钟。然后作为粘稠液体(182.7g)经由底部阀排出下层相(1-甲基咪唑~~盐~~盐酸盐),其此时非常快速地结晶(mp.约80℃)。然后使上层相达到回流(115℃)并再搅拌3小时。

[0284] 同时在该2升双壁反应器下面设置提供有搅拌器的4升双壁反应器,将热绝缘特氟隆管连接于该2升反应器的底部出口阀并通过磨口玻璃接头通入该4升反应器。在惰性气氛下向该4升反应器中加入甲醇(2000ml)并将这冷却至20℃。搅拌器速度随后设定为355rpm并使该配体在甲苯中的溶液在70分钟内以使得由该特氟隆管出来的料流既不接触壁也不接触搅拌器的轴和叶片的方式由该2升反应器自由落入该甲醇中。产物立即作为白色固体沉淀。在配体溶液的加料完成后,将所得悬浮液再搅拌1小时。然后滤出产物并将该4升反应器用甲醇(1000ml)漂洗。用该甲醇搅起滤饼并吸滤,用甲醇(在每种情况下为1000ml)再洗涤3次,然后吸干。在70℃和10毫巴下过夜干燥所得产物得到605.3g(90.1%,基于6-氯二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因)无色自由流动粉末。

[0285] 氯化物(离子色谱法):<1mg/kg,氮(按照ASTM D5762-02测定):2mg/kg。

[0286] 在过滤之后直接得到的产物是6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因的甲苯单溶剂化物。取决于干燥条件的严重与否,该甲苯单溶剂化物可以转化成I的非溶剂化物。I的甲苯单溶剂化物以及取决于干燥条件而呈各种组成的这两种形式的混合物是自由流动性粉末,甚至在长期储存之后也不倾向于结块。

[0287] 图1说明在实施例4中得到的已经尽可能吸干的I的甲醇潮湿滤饼的差示扫描量热法(DSC)测量。该DSC测量使用Mettler Toledo DSC822e组件(样品量:10mg,敞开铝坩埚,加热速率10K/min)进行。

[0288] 尽管观察到6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因在甲醇中的惊人稳定性,但发现该纯产物的甲醇潮湿滤饼不能在干燥过程中经受过高热应力,因为在157℃的起始温度下开始其中释放约260J/g热的自催化分解。总之,因放热分解达到>400℃的最终温度。

[0289] 实施例5:通过在沉淀和洗涤中向甲醇中加入甲醇钠以及还有最后用丙酮洗涤滤饼而稳定化6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因

[0290] 准确地以与实施例4所示相同的方式生产该配体在甲苯中的溶液。用于沉淀I的设备与实施例4中所示相同。为了进行沉淀,将甲醇(2000ml)置于该4升反应器中并向其中加入甲醇钠(8.0g浓度为30%的甲醇溶液)。然后将搅拌器速度设定为355rpm并使该配体在甲苯中的溶液在80分钟内以使得由该特氟隆管出来的料流既不接触壁也不接触搅拌器的轴和叶片的方式由该2升反应器自由落入该甲醇中。产物立即作为白色固体沉淀。在配体溶液的加料完成后,将所得悬浮液再搅拌110分钟。然后滤出产物并将该4升反应器用甲醇(450g)和甲醇钠(2.0g浓度为30%的甲醇溶液)的混合物漂洗。用该甲醇搅起滤饼并吸滤,用甲醇和甲醇钠的混合物(在每种情况下为450g甲醇和2.0g浓度为30%的甲醇钠在甲醇中的溶液)再洗涤3次,然后吸干。取该滤饼的潮湿晶体的样品(250g)进行DSC测量和绝热反应量热法测定。图2示出了该DSC。

[0291] 然后通过用丙酮(500ml)置换洗涤而洗涤滤饼并施加良好吸滤。在将以此方式得到的产物在70℃和10毫巴下干燥2天后得到605.3g无色自由流动性粉末。

[0292] 若将甲醇钠加入用于提纯和随后洗涤步骤中的甲醇中并且随后在结尾进行丙酮洗涤以置换来自滤饼的含NaOMe的甲醇,差示量热法仍然显示在125℃的起始温度之上轻微分解,但这不再自催化进行。该程序给出了Na含量非常低(<30ppm)的产物,并且其中热分解的风险基本完全排除。观察到约54J/g的放热引起约25℃的加热,这并不足以将该物质进一步加热至有害温度范围。

[0293] 实施例6:对根据本发明提纯并按常规重结晶的6,6'-[[3,3',5,5'-四(1,1-二甲基乙基)-1,1'-联苯]-2,2'-二基]双(氧基)]双-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚因的储存试验

[0294] 将来自实施例4的产物用作本发明产物。

[0295] 将根据本发明提纯的来自实施例1的产物在具有下列参数的相对苛刻储存条件下进行储存试验:

[0296] -高相对大气湿度:95%

[0297] -高温:40℃

[0298] -水蒸气可透包装:由纺织PP织物制成的具有PE内衬(材料厚度125μm)的Mini-Big Bag,尺寸:350×350×500mm,体积约60升

[0299] -高负载(如3个一个在另一个之上的Mini-Big Bag):6.0kPa

[0300] 这些试验在2周和4周内进行。

[0301] 为此将该产物包装在上述Mini-Big Bag中并在所示条件下在受控气氛箱中借助砝码经受合适负载。在所示时间期限之后,将Mini-Big Bag从储存中取出并切开。借助透度计(PCE Inst.Deutschland GmbH)在表面上进行渗透试验以测定渗透力。

[0302] a) 2周储存时间:

[0303] -在表面上轻微成块

[0304] -在芯中有些团块,其余产物极易自由流动

[0305] -团块在非常小的机械负载下再次崩解

[0306] -透度计测试结果:(两个样品在不同渗透深度下的平均,每个样品5次测量) 6mm:

0.01N, 12mm:0.3N

[0307] b) 4周储存时间:

[0308] -产物松散且自由流动

[0309] -无结块

[0310] -不太少的团块具有非常低的强度

[0311] -在袋的边缘,尤其是在角处轻微固结

[0312] -透度计测试结果:(两个样品的平均,每个样品5次测量) 6mm:0.0N, 12mm:0.1N

[0313] 根据实施例4从甲醇沉淀的本发明产物是自由流动的且甚至在4周之后根本不结块。在2周之后以0.3N的值测得最高渗透力。

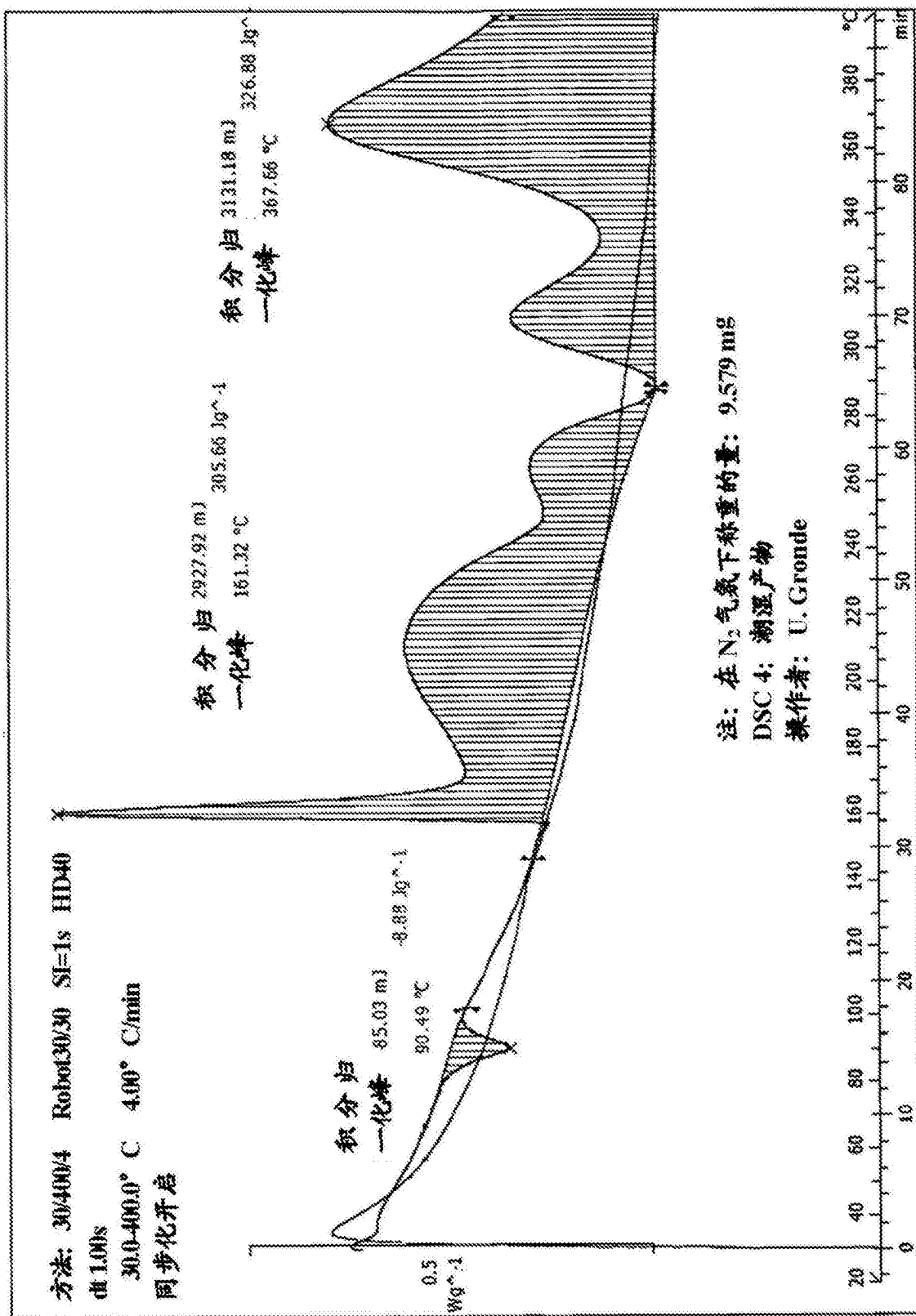


图1

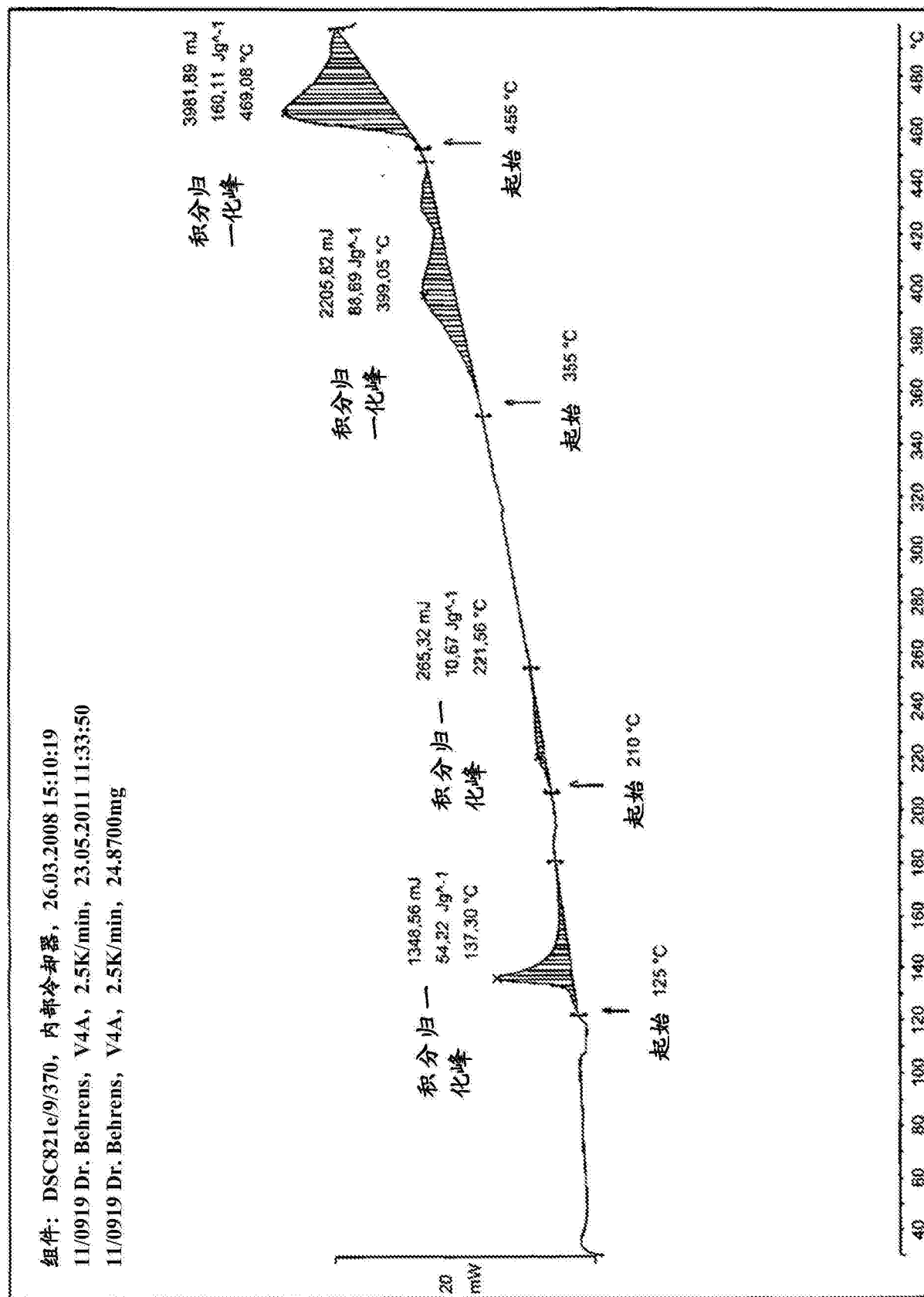


图2