(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 02 051 T2** 2004.01.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 153 929 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 02 051.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/00508**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 902 011.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/49024**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.01.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **24.08.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.11.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.01.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07F 9/12**
C07F 9/14

(30) Unionspriorität:
3748099 **16.02.1999** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:
FUJITA, Yasunori, Souraku-gun, JP

(74) Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalidaten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat (halogeniertem Phosphorsäureester).

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Phosphorohalogenidate sind chemische Substanzen, die in einer großen Vielzahl von Gebieten als Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukte für pharmazeutische Präparate, Agrochemikalien und dgl. oder als Harzadditive, wie Flammschutzmittel, Weichmacher usw., oder als Zwischenprodukte davon nützlich sind. Für derartige Anwendungen sollte die Reinheit so hoch wie möglich sein.
[0003] Phosphorohalogenidate werden gewöhnlich durch Umsetzen eines Phosphoroxyhalogenids mit einer aromatischen Hydroxyverbindung erhalten, z. B. in US-A-3158081. Ein Lewis-Säure-Katalysator wird häufig zur Unterdrückung der Bildung des Nebenprodukts Triarylphosphat während der Reaktion und zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.
[0004] Bei einem derartigen Verfahren der Herstellung von Phosporohalogenidaten enthält aber das Rohprodukt, das aus der Reaktion erhalten wird, gewöhnlich nicht nur die Reaktionsprodukte, d. h. Phosphorodihalogenidat und Phosphoromonohalogenidat, sondern auch den Lewis-Säure-Katalysator, das Nebenprodukt Triarylphosphat und d. h. Ausgangsmaterialien, d. h. Phosphoroxyhalogenid und die aromatische Hydroxyverbindung. Folglich müssen zur Herstellung von hochreinem Phosphorodihalogenidat, das zur Verwendung als pharmazeutisches Ausgangsmaterial oder Zwischenprodukt oder als Reaktionsverzögerungsmittel für Formsand usw. geeignet ist, die rohen Phosphorohalogenidate, die aus der Reaktion erhalten werden (Reaktionsrohprodukt), durch Destillation gereinigt werden und jede Komponente, die im Reaktionsrohprodukt enthalten ist, muss isoliert werden. Wenn aber ein Reaktionsrohprodukt, das einen Lewis-Säure-Katalysator enthält, destilliert wird, findet während des Destillationsverfahrens eine Disproportionierungsreaktion statt. Zwei Moleküle Phosphorodihalogenidat neigen zur Umwandlung in ein Molekül Phosphoromonohalogenidat und ein Molekül Phosphoroxyhalogenid. Zwei Moleküle Phosphoromonohalogenidat neigen zur Umwandlung in ein Molekül Phosphat und ein Molekül Phosphorodihalogenidat. Daher können die Reinheit und die Ausbeute des gewünschten Phosphorohalogenidats selbst durch destillative Reinigung nicht wesentlich erhöht werden.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0005] sEin Hauptziel der Erfindung ist die Lösung des vorstehenden Problems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von hochreinem Phosphorohalogenidat in einer höheren Ausbeute unter Verwendung eines Lewis-Säure-Katalysators. Das Verfahren kann Phosphorohalogenidat ohne Verunreinigungen, wie das Phosphoroxyhalogenid und die aromatische Hydroxyverbindung, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, und der Katalysator, produzieren.
[0006] Die Erfinder haben umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um das Problem zu lösen, und folgendes festgestellt: Wenn ein Reaktionsrohprodukt, das durch Umsetzen von einem Phosphoroxyhalogenid mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Anwesenheit eines Lewis-Säure-Katalysators erhalten wird, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird, wird die Disproportionierungsreaktion unterdrückt und das gewünschte Phosphorohalogenidat kann in hoher Reinheit und hoher Ausbeute durch ein wirtschaftliches und einfaches Destillationsverfahren erhalten werden. Die vorliegende Erfindung wurde auf Basis des vorstehenden Befundes bewerkstelligt.
[0007] Insbesondere liefert die vorliegende Erfindung die folgenden Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat und zur Reinigung desselben.
1. Ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Reaktionsrohprodukt, das durch Umsetzung eines Phosphoroxyhalogenids mit einer aromatischen Hydroxyver-Bindung in Anwesenheit eines Lewis-Säure-Katalysators erhalten wird, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird.
2. Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach Punkt 1, worin das Alkalimetallsalz ein Alkalimetallcarbonat ist.
3. Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach Punkt 1 oder 2, worin 0,25 bis 10 Mol des Alkalimetallsalzes pro Mol des Lewis-Säure-Katalysators verwendet werden.
4. Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach irgendeinem der Punkte 1 bis 3, worin die Destillation zur Reinigung bei einer Temperatur von 20 bis 230°C durchgeführt wird.
5. Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach irgendeinem der Punkte 1 bis 4, worin das Phosphorohalogenidat mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diphenylphospho-

romonochloridat und Monophenylphosphorodichloridat ist.
6. Ein Verfahren zur Reinigung von Phosphorohalogenidat, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Mischung, die ein Phosphorodihalogenidat, ein Phosphoromonohalogenidat und einen Lewis-Säure-Katalysator enthält, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird.

[0008] Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohprodukt, das durch Umsetzen eines Phosphoroxyhalogenids mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Anwesenheit eines Lewis-Säure-Katalysators erhalten wird, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird. In dieser Beschreibung wird dieses Verfahren in zwei Schritte aufgeteilt, d. h., ein Schritt zur Herstellung eines Reaktionsrohprodukts aus einem Phosphoroxyhalogenid und einer aromatischen Hydroxyverbindung (hier nachstehend als "Reaktionsschritt" bezeichnet) und ein Schritt zur Reinigung des Reaktionsrohprodukts durch Destillation (hier nachstehend als "Reinigungsschritt" bezeichnet), und nachstehend beschrieben.

REAKTIONSSCHRITT

[0009] Bei dem Reaktionsschritt werden ein Phosphoroxyhalogenid und eine aromatische Hydroxyverbindung in Anwesenheit eines Lewis-Säure-Katalysators umgesetzt.
[0010] Geeignete Phosphoroxyhalogenide beinhalten z. B. Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid usw. Bevorzugt ist Phosphoroxychlorid. Die Phosphoroxyhalogenide können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.
[0011] Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen beinhalten z. B. Verbindungen mit einer OH-Gruppe, die direkt an einem aromatischen Ring, wie einem Benzolring, einem Naphthalinring oder einem Anthracenring, gebunden ist, d. h. aromatische Verbindungen mit einer phenolischen OH-Gruppe. Außerdem können ein bis drei Substituenten, wie Alkylgruppen oder Halogenatome, an dem aromatischen Ring gebunden sein. Zwei oder mehr der aromatischen Ringe können miteinander über eine Einfachbindung, eine Alkylengruppe, eine Sulfongruppe usw. gebunden sein. Alkylgruppen, die sich als Substituenten an den aromatischen Ringen eignen, beinhalten geradkettige oder verzweigtkettige Alkylgruppen mit etwa 1 bis 9 Kohlenstoffatornen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl usw. Geeignete Halogenatome beinhalten Chlor, Brom usw.
[0012] Spezifielle Beispiele für aromatische Hydroxyverbindungen beinhalten Phenol, (o-, m- oder p-)Methylphenol, (o-, m- oder p-)Ethylphenol, (o-, m- oder p-)n-Propylphenol, (o-, m- oder p-)Isopropylphenol, (o-, m- oder p-)n-Butylphenol, (o-, m-oder p-)sek.-Butylphenol, (o-, m- oder p-)tert.-Butylphenol, (o-, m- oder p-)Isobutylphenol, (o-, m- oder p-)tert.-Butyl-2-methylphenol, (o-, m- oder p-)tert.-Butyl-4-methylphenol, (o-, m- oder p-)Pentylphenol, (o-, m- oder p-)Hexylphenol, (o-, m- oder p-)Heptylphenol, (o-, m- oder p-)Octylphenol, (o-, m- oder p-)Nonylphenol, (o-, m-oder p-)Chlorphenol, (o-, m- oder p-)Bromphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dimethylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Diethylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-n-propylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Diisopropylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-n-butylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-sek.-butylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Ditert.-butylphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dichlorphenol, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dibromphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Trimethylphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Triethylphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Tripropylphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Tri-tert.-butylphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Trichlorphenol, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)Tribromphenol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol F, (1- oder 2-)Naphthol, (2,2'-, 4,4'-, 2,3-)Biphenol, (1-, 2- oder 9-)Anthracenol usw. Hier bedeutet "o-, m- oder p-", dass der Benzolring einen Substituenten in ortho-Stellung, meta-Stellung oder para-Stellung aufweist. "2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- oder 3,5-" bedeutet, dass der Benzolring Substituenten in 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- oder 3,5-Stellungen aufweist. "2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-" bedeutet, dass der Benzolring Substituenten in 2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-Stellungen aufweist. Das gleiche gilt hier im folgenden.
[0013] Diese aromatischen Hydroxyverbindungen können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.
[0014] Unter den aromatischen Hydroxyverbindungen sind Phenol, Methylphenol, Dimethylphenol usw. im Hinblick auf Verfügbarkeit im Handel bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Phenol.
[0015] Die Reaktion wird vorzugsweise unter Verwendung von etwa 0,25 bis 4 Mol der aromatischen Hydroxyverbindung pro Mol Phophoroxyhalogenid durchgeführt. Ein spezielles Mischverhältnis für die Reaktion kann entsprechend dem gewünschten Phosphorohalogenidat ausgewählt werden. Z. B. liefert ein verringertes Molverhältnis Phosphoroxyhalogenid/Hydroxyverbindung einen größeren Anteil an Diphenylphosphoromonohalogenidat. Ein erhöhtes Molverhältnis Phosphoroxyhalogenid/Hydroxyverbindung liefert einen größeren Anteil an Phenylphosphorodihalogenidat.

[0016] Geeignete Lewis-Säure-Katalysatoren beinhalten die bekannten. Spezielle Beispiele sind Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid usw. Besonders bevorzugt ist wasserfreies Magnesiumchlorid. Die Lewis-Säure-Katalysatoren können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

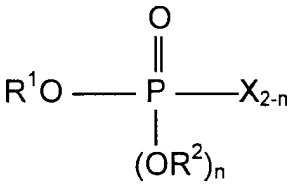
[0017] Vorzugsweise wird der Lewis-Säure-Katalysator in einem Anteil von etwa 0,01 bis 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Phosphoroxyhalogenids verwendet, bevorzugter mit etwa 0,1 bis 1 Gewichtsteilen. Ein Überschuss des Lewis-Säure-Katalysators erhöht in der Regel die Auftrittsrate von Seitenreaktionen, was zu einer geringeren Ausbeute führt. Andererseits ergibt eine unzureichende Menge des Katalysators in der Regel eine unzureichende katalytische Wirkung.

[0018] Die Reaktion zwischen dem Phosphoroxyhalogenid und der aromatischen Hydroxyverbindung, d. h. die Veresterungsreaktion, kann bei Atmosphärendruck oder unter vermindertem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Reaktion vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser durchgeführt. Die Reaktion wird gewöhnlich bei 20 bis 230°C durchgeführt. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 50 und 200°C. Eine geeignete Reaktionstemperatur kann entsprechend dem gewünschten Phosphorohalogenidat ausgewählt werden.

[0019] Die Reaktionszeit variiert in Abhängigkeit von den Mengen und den Arten der verwendeten Ausgangsmaterialien, der Reaktionstemperatur usw. Die Reaktionszeit kann in geeigneter Weise ausgewählt werden, um das gewünschte Phosphorohalogenidat selektiv und wirkungsvoll herzustellen.

[0020] Die Reaktion kann in Abhängigkeit von den Eigenschaften und der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und des zu erhaltenden Phosphorohalogenidats in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel beinhalten irgendwelche organischen Lösungsmittel, die die Ausgangsmaterialien und das Reaktionsprodukt lösen können, einen höheren Siedepunkt als die Reaktionstemperatur aufweisen und gegenüber der Reaktion inert sind. Beispiele für derartige organische Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, n-Heptan, n-Hexanmischungen usw. Diese Lösungsmittel können in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Die Menge des verwendeten organischen Lösungsmittels sollte in etwa genügen, um die aromatische Hydroxyverbindung vollständig zu lösen. Ein Überschuss des Lösungsmittels kann die Reaktionszeit verlängern oder eine längere Zeit zur Gewinnung des organischen Lösungsmittels nach dem Reaktionsverfahren erfordern und ist daher unzweckmäßig. Wenn ein flüssiges Ausgangsmaterial verwendet wird, können die anderen Ausgangsmaterialien darin gelöst und umgesetzt werden.

[0021] Das Reaktionsprodukt von der obigen Reaktion enthält Phosphorohalogenidate. Spezielle Beispiele sind durch die Formel (1) dargestellte Phosphorohaloenidate



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Arylgruppe darstellen, wobei der aromatische Ring der Arylgruppe mindestens eine Art von Substituenten aufweisen kann, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen und Alkylgruppen, X ein Halogenatom ist und n 0 oder 1 ist.

[0022] Insbesondere beinhalten in der Formel (1) Beispiele für die Arylgruppen die gleichen Gruppen wie die Reste, die sich aus der Entfernung der OH-Gruppe aus den aromatischen Hydroxyverbindungen ergeben. Beispiele für die Halogenatome und die Alkylgruppen beinhalten die gleichen wie die Halogenatome und die Alkylgruppen, die Substituenten der aromatischen Hydroxyverbindung sind.

[0023] Von den durch die Formel (1) dargestellten Phosphorohalogenidaten, beinhalten Phosphorodihalogenidate, worin n = 0, z. B. Phenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Chlorphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Bromphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Hydroxylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Methylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Ethylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)n-Propylphenylphosphorodichloridat, Isopropylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)n-Butylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)sek.-Butylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)tert.-Butylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Pentylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Hexylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Heptylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Octylphenylphosphorodichloridat, (o-, m- oder p-)Nonylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dichlorphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dibromphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dimethylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Diethylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-n-propylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Diisopropylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-n-butylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-sek.-butylphenylphosphorodichloridat, (2,3-, 2,4-,

2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Di-tert.-butylphenylphosphorodichloridat, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5)Trimethylphosphorodichloridat, (2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5)Triethylphenylphosphorodichloridat, Tris[(2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5)Tripropylphenylphosphorodichloridat und entsprechende Arylphosphorodihalogenidate.

[0024] Phosphoromonohalogenidate, worin n = 1, beinhalten z.B. Diphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dichlorphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dibromphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dihydroxylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dimethylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m-oder p-)Diethylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Di-n-propylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Diisopropylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Di-n-butylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Di-sek.butylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Di-tert.-butylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dipentylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dihexylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Diheptylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dioctylphenylphosphoromonochloridat, (o-, m- oder p-)Dinonylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) dichlorphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) dibromphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) dimethylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-; 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) diethylphenylphosophoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)di-n-propylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) diisopropylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-) di-n-butylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)di-sek.-butylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)di-tert.-butylphenylphophoromonochloridat, Bis(2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)trimethylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)triethylphenylphosphoromonochloridat, Bis(2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6- oder 3,4,5-)tripropylphenylphosphoromonochloridat und entsprechende Diarylphosphoromonohalogenidate.

[0025] Das so erhaltene Rohprodukt aus der Reaktion enthält ein Phosphorodihalogenidat, ein Phosphoromonohalogenidat und den Katalysatorrückstand. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen kann es auch nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien, Triarylphosphat usw. enthalten.

REINIGUNGSSCHRITT

[0026] Beim Reinigungsschritt wird das Reaktionsrohprodukt, das aus dem Reaktionsschritt erhalten wird, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt.

[0027] Die Maßnahmen zur Reinigung durch Destillation können grob in diskontinuierliche Destillationen und kontinuierliche Destillationen eingeteilt werden. Diese Destillationen werden weiter in Destillationen unter Normaldruck unter Destillationen unter vermindertem Druck eingeteilt. Jede dieser Destillationsmaßnahmen kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Eine spezifische Destillationsmaßnahme kann entsprechend der Zusammensetzung und der Menge des Reaktionsrohprodukts, das zu behandeln ist, usw. ausgewählt werden. Besonders bevorzugt sind Destillationen unter vermindertem Druck, da das Reaktionsrohprodukt einer geringeren Wärmemenge ausgesetzt wird, was Disproportionierungsreaktionen unterdrückt.

[0028] Die Verwendung einer Rektifikationsausrüstung ist ein wirksamer Weg zur Isolierung eines Phosphorodihalogenidats oder eines Phosphoromonohalogenidats als einzelne Verbindung aus Phosphorohalogenidaten.

[0029] Bezüglich der Bedingungen zur Reinigung durch Destillation können die Vakuumstärke, die Destillationstemperatur, die Destillationszeit usw. entsprechend den Arten und Mengen der Phosphorohalogenidate und des Katalysators im Reaktionsrohprodukt usw. ausgewählt werden.

[0030] Für die Herstellung im technischen Maßstab liegt die Vakuumstärke vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis 300 mm Hg.

[0031] Die Destillationstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis 230°C. Eine höhere Destillationstemperatur als 230°C ist nicht zweckmäßig, da dies dazu führt, die Disproportionierungsreaktion von Phosphorohalogenidat drastisch zu beschleunigen. Wenn andererseits die Temperatur niedriger als 20°C ist, ist eine große Energiemenge erforderlich, um das Destillat mit dem Kühler zu kühlen, weshalb dies nicht zweckmäßig ist.

[0032] Das Alkalimetallsalz, das in dem Destillationssystem verwendet wird, ist vorzugsweise in einem Anteil von etwa 0,25 bis 10 Mol pro Mol des im Reaktionsverfahren verwendeten Lewis-Säure-Katalysators, bevorzugter etwa 0,5 bis 2 Mol, vorhanden. Wenn die Menge des verwendeten Alkalimetallsalzes zu gering ist, ist es nicht möglich, die Disproportionierung ausreichend zu unterdrücken. Andererseits steigert ein Überschuss an Alkalimetallsalz die Wirkungen nicht weiter, so dass dies unwirtschaftlich ist. Ferner weist ein Überschuss an Metallsalz die nachteilige Wirkung auf, dass er zur Zersetzung des gewünschten Produktes führt.

[0033] Beispiele für Alkalimetallsalze beinhalten Carbonate, wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, und Chloride, wie Natriumchlorid und Kaliumchlorid. Carbonate sind bevorzugt, da selbst eine geringe Menge an Carbonat die Disproportionierung von Phosphoroha-

logenidaten ausreichend unterdrücken kann. Besonders bevorzugt ist Natriumcarbonat. In diesem Fall ist das Alkalimetallsalz fest und das Reaktionsrohprodukt flüssig. Daher ist es bevorzugt, dass die beiden Komponenten in ausreichendem Kontakt miteinander sind, besonders bevorzugt durch Rühren während der Destillation oder vollständiges Rühren vor der Destillation. Eine größere Kontaktfläche zwischen dem Alkalimetallsalz und dem Reaktionsrohprodukt führt zu einer größeren Wirkung bei der Disproportionierungsunterdrückung. Daher ist ein feines Pulver von Alkalimetallsalz gegenüber granulärem bevorzugt.

[0034] Wenn ein Lösungsmittel im Reaktionsverfahren verwendet wird oder eine Hydroxyverbindung mit einem Überschuss an Phosphoroxyhalogenid umgesetzt wird, ist es bevorzugt, dass das Lösungsmittel, Phosphoroxyhalogenid und entsprechende niedrig siedende Verbindungen und im Reaktionsrohprodukt enthaltener Chlorwasserstoff vor dem Destillationsverfahren durch Verdampfung entfernt werden.

[0035] Nach dem obigen Verfahren der Reinigung durch Destillation können Phosphorodihalogenidat und Phosphoromonohalogenidat aus dem Reaktionsrohprodukt getrennt und mit hoher Reinheit in hoher Ausbeute erhalten werden. Phosphorodihalogenidat oder Phosphoromonohalogenidat können auch als Einzelverbindung in hoher Reinheit und hoher Ausbeute gewonnen werden.

[0036] Der Reinigungsschritt kann im Anschluss an den Reaktionsschritt in einem Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat durchgeführt werden. Alternativ kann der Reinigungsschritt unabhängig vom Reaktionsschritt als Reinigungsverfahren für eine Mischung, die Phosphorodihalogenidat, Phosphoromonohalogenidat und Lewis-Säure-Katalysator enthält, durchgeführt werden. Nach wiederholter Herstellung des Reaktionsrohproduktes durch Umsetzen eines Phosphoroxyhalogenids mit einer aromatischen Hydroxyverbindung wird das Rohprodukt z.B. in einen vom Reaktionsbehälter verschiedenen Behandlungsbehälter überführt. Die Destillationsbehandlung wird dann unter den obigen Bedingungen durchgeführt, wodurch Phosphorohalogenidate aus einer Mischung von Phosphorodihalogenidat, Phosphoromonohalogenidat und Lewis-Säure-Katalysator getrennt und mit einer hohen Reinheit und in hoher Ausbeute erhalten werden können. Ein derartiges Verfahren liefert in wirksamer Weise Phosphorohalogenidate.

[0037] Bekannte Reinigungsverfahren, wie Filtration und Membrantrennung, können zur Reinigung der Phosphorohalogenidate verwendet werden, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten werden, vorausgesetzt, dass die Reinigungsverfahren das Produkt nicht nachteilig beeinflussen.

[0038] Die Gütekriterien, wie Reinheit, Farbton und Metallgehalt, der Phosphorohalogenidate, die durch das Verfahren der Erfindung erhalten werden, können gesteuert werden, um mit den Anforderungen übereinzustimmen, indem die Produktionsbedingungen im vorstehend genannten Produktionsverfahren in geeigneter Weise ausgewählt werden und gegebenenfalls ferner ein oder mehrere andere bekannte Reinigungsverfahren verwendet werden.

WIRKUNGEN DER ERFINDUNG

[0039] Das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann die Disproportionierungsreaktion wirksamer als die herkömmlichen Reinigungsverfahren durch Destillation unterdrücken, was zur Reduzierung von Nebenprodukten führt und die Herstellung von Phosphorohalogenidaten in hoher Reinheit und hoher Ausbeute erreicht. Dieses Herstellungsverfahren ist besonders vorteilhaft für die Herstellung von hochreinem Phosphorodihalogenidat oder Phosphoromonohalogenidat als einzelne Verbindung.

BESTE ART DER DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0040] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Beispiele nachstehend ausführlicher beschrieben.

[0041] In den Beispielen wurde der Gehalt jeder Komponente durch Gaschromatographie gemessen (Gerätename: "GC-14A", hergestellt von Shimadzu Corporation, Bedingungen: Probeneinspritzvolumen: 0,4 µl, Säulenlänge: 2,1 m, Temperaturanstiegsgeschwindigkeit: 16°C/min (von 100°C bis 200°C), Füllstoff: Hochvakuumsiliconfett, Träger: Gaschrom Z (Teilchengröße 80 – 100 mesh), Referenzsäule: die gleiche wie oben, Trägergas: He, Durchsatz: 50 ml/min atm, Detektor: TCD (Strom 50 mA), Detektortemperatur: 280°C, Einspritztemperatur: 280°C). Der Metallgehalt im Produkt wurde entsprechend JIS K0116 durch ICP bestimmt.

(SPEKTROMETRIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA)

[0042] Die Disproportionierungsrate wurde nach der nachstehend gezeigten Gleichung berechnet und als Maß der Ausbeute verwendet. Insbesondere weist eine niedrigere Disproportionierungsrate der gewünschten Verbindung auf eine erfolgreiche Unterdrückung der Disproportionierung hin und bedeutet eine höhere Ausbeute und eine höhere Reinheit.

[0043] Disproportionierungsrate (%) = [(Gesamtgewicht der Zielverbindung in Fraktionen durch Destillation – Gewicht der Zielverbindung, die im Rohprodukt enthalten ist) / Gewicht der Zielverbindung im Rohprodukt] ×

100

(BEISPIEL 1)

[0044] Ein 2 1 Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler versehen war, wurde mit 752 g Phenol, 1.842 g Phosphoroxychlorid und 2 g Magnesiumchlorid (ein Katalysator) gefüllt. Die Mischung wurde gerührt, während sie erwärmt wurde, und die Reaktionstemperatur wurde allmählich über einen Zeitraum von 7 h auf 95°C erhöht. Nachdem bestätigt wurde, dass nicht umgesetztes Phenol nicht mehr vorhanden war, wurde die Reaktion abgebrochen. Chlorwasserstoffgas, das während der Reaktion gebildet wurde, wurde in einen Wasserwäscher eingeleitet. Dann wurde der Druck allmählich auf 100 mm Hg verringert und die Temperatur auf 120°C erhöht, um überschüssiges Phosphoroxychlorid zu sammeln. Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt (hier nachstehend als "Rohprodukt (1)" bezeichnet) wog 1.730,2 g. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des Rohprodukts (1). In der Tabelle gibt Verbindung (1) Phenylphosphorodichloridat an, Verbindung (2) Diphenylphosphorochloridat und Verbindung (3) Triphenylphosphat.
[0045] Anschließend wurden 861 g Rohprodukt (1) und 1,1 g Natriumcarbonat zu einem 1 1 Vierhalskolben gegeben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einem über einem Übergangsstück verbundenen Rezeptor versehen war. Die Destillation wurde unter vermindertem Druck (31 mm Hg) durchgeführt. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 120 bis 141°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 141 bis 158°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die restliche Fraktion. Nachstehend aufgeführte Tabelle 1 zeigt die Gewichte und Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit von Phenylphosphorodichloridat in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 99,8%.

(BEISPIEL 2)

[0046] Die Destillation wurde unter vermindertem Druck (31 mm Hg) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass 0,55 g (die Hälfte der in Beispiel 1 verwendeten Menge) Natriumcarbonat mit 861 g Rohprodukt (1), das in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten wurde, verwendet wurden. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 120 bis 141°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 141 bis 158°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Die nachstehend dargestellte Tabelle 1 zeigt die Gewichte und Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des in der Hauptfraktion durch Destillation erhaltenen Phenylphosphorodichloridats betrug 100%.

(BEISPIEL 3)

[0047] Ein 1 1 Vierhalskolben, der mit einem Rühren, einem Thermometer und einem Kühler versehen war, wurde mit 376 g Phenol, 921 g Phosphoroxychlorid und 1 g Magnesiumchlorid (ein Katalysator) befüllt. Die Mischung wurde gerührt, während sie erwärmt wurde, und die Reaktionstemperatur wurde allmählich über einen Zeitraum von 6,5 h auf 90°C angehoben. Nach Bestätigung, dass nicht umgesetztes Phenol nicht mehr vorhanden war, wurde die Reaktion abgebrochen. Chlorwasserstoffgas, das während der Reaktion gebildet wurde, wurde in einen Wasserwäscher eingeleitet. Dann wurde der Druck allmählich auf 100 mm Hg verringert und die Temperatur auf 120°C angehoben, um den Überschuss Phosphoroxychlorid zu sammeln. Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt (hier nachstehend als "Rohprodukt (2)" bezeichnet) wog 856,7 g. Nachstehend aufgeführte Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des Rohprodukts (2).
[0048] Anschließend erfolgte die Destillation unter vermindertem Druck (30 mm Hg) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, außer dass 0,9 g Natriumchlorid mit 630,1 g Rohprodukt (2) verwendet wurden. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 120 bis 141°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 141 bis 158°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Die nachstehend dargestellte Tabelle 1 zeigt die Gewichte und Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des Phenylphosphorodichloridats in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 99,9%.

(BEISPIEL 4)

[0049] Ein 1 1 Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler versehen war, wurde mit 376 g Phenol, 921 g Phosphoroxychlorid und 1 g Magnesiumchlorid (ein Katalysator) befüllt. Die Mischung wurde gerührt, während sie erwärmt wurde, und die Reaktionstemperatur wurde allmählich über einen Zeitraum von 6,5 h auf 95°C angehoben. Nach Bestätigung, dass nicht umgesetztes Phenol nicht mehr vorhanden war, wurde die Reaktion abgebrochen. Chlorwasserstoffgas, das während der Reaktion gebildet

wurde, wurde in einen Wasserwäscher eingeleitet. Dann wurde der Druck allmählich auf 100 mm Hg verringert und die Temperatur auf 120°C angehoben, um überschüssiges Phosphoroxychlorid zu sammeln. Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt (hier nachstehend als "Rohprodukt (3)" bezeichnet) wog 850,3 g. Nachstehend aufgeführte Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des Rohprodukts (3).

[0050] Anschließend erfolgte die Destillation unter vermindertem Druck (30 mm Hg) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, außer dass 1,1 g Natriumchlorid mit 631,2 g Rohprodukt (3) verwendet wurden. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 120 bis 140°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 140 bis 150°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Nachstehend dargestellte Tabelle 2 zeigt die Gewichte und Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des Phenylphosphorodichloridats in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 99,9%.

(VERGLEICHSBEISPIEL 1)

[0051] Die Reaktion wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass ein 1 1 Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler versehen war, mit 329 g Phenol, 1.074,5 g Phosphoroxychlorid und 0,9 g Magnesiumchlorid (ein Katalysator) gefüllt wurde und die Mischung gerührt wurde, während sie erwärmt wurde, und die Reaktionstemperatur allmählich über einen Zeitraum von 12 h auf 105°C angehoben wurde. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde überschüssiges Phosphoroxychlorid gesammelt. Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt (hier nachstehend als "Rohprodukt (4)" bezeichnet) wog 744 g. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung des Rohprodukts (4).

[0052] Anschließend wurden 744,1 Rohprodukt (4) allein unter vermindertem Druck (22 mm Hg) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 destilliert. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 120 bis 131°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 131 bis 158°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Die nachstehend dargestellte Tabelle 2 zeigt die Gewichte und Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des Phenylphosphorodichloridats in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 96,8%.

Tabelle 1

			Zusammensetzung							
			Phosphoroxychlorid		Verbindung (1)		Verbindung (2)		Verbindung (3)	
		g	g	Gew.-%	G	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%
Beispiel 1	Rohprodukt (1)	861,0	65,4	7,6	728,4	84,7	66,2	7,7	-	-
	anfängliche Fraktion	83,6	62,4	74,7	21,2	25,3	-	-	-	-
	Hauptfraktion	677,5	-	-	676,1	99,8	1,4	0,2	-	-
	Restfraktion	98,5	-	-	31,8	33,0	64,6	67,0	-	-
	Fraktion insgesamt	-	62,4	-	729,1	-	66,0	-	-	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (1)	-	-3,0	-	+0,7	-	-0,2	-	-	-
	Disproportionierungsrate (%)	-								
Beispiel 2	Rohprodukt (1)	861,0	65,4	7,6	728,4	84,7	66,2	7,7	-	-
	anfängliche Fraktion	81,2	67,7	83,4	13,5	16,6	-	-	-	-
	Hauptfraktion	680,3	-	-	680,3	100,0	-	-	-	-
	Restfraktion	98,3	-	-	32,3	33,4	64,4	66,6	-	-
	Fraktion insgesamt	-	67,7	-	726,1	-	64,4	-	-	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (1)	-	+2,3	-	-2,3	-	-1,9	-	-	-
	Disproportionierungsrate (%)	0,3								
Beispiel 3	Rohprodukt (2)	630,1	35,0	5,6	558,0	88,7	36,3	5,8	-	-
	anfängliche Fraktion	52,7	35,9	68,1	16,8	31,9	-	-	-	-
	Hauptfraktion	495,3	0,7	0,1	494,6	99,9	-	-	-	-
	Restfraktion	82,1	-	-	42,1	52,4	38,3	47,6	-	-
	Fraktion insgesamt	-	36,6	-	553,5	-	38,3	-	-	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (2)	-	+1,6	-	-4,5	-	+2,0	-	-	-
	Disproportionierungsrate (%)	0,8								

Verbindung (1): Phenylphosphorodichloridat, Verbindung (2): Diphenylphosphorochloridat, Verbindung (3): Triphenylphosphat

Tabelle 2

			Zusammensetzung							
			Phosphoroxychlorid		Verbindung (1)		Verbindung (2)		Verbindung (3)	
		g	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%
Beispiel 4	Rohprodukt (3)	631,2	30,3	4,8	565,4	89,7	34,7	5,5	-	-
	anfängliche Fraktion	55,2	27,9	50,5	27,3	49,5	-	-	-	-
	Hauptfraktion	493,9	-	-	493,4	99,9	0,5	0,1	-	-
	Restfraktion	79,3	-	-	40,2	51,9	37,2	48,1	-	-
	Fraktion insgesamt	-	27,9	-	560,9	-	37,7	-	-	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (3)	-	-2,4	-	-4,5	-	-3,0	-	-	-
	Disproportionierungsrate (%)	0,8								
Vgl.-Beispiel 1	Rohprodukt (4)	744,1	34,2	4,6	669,6	90,1	39,4	5,3	-	-
	anfängliche Fraktion	52,5	37,4	71,3	15,1	28,7	-	-	-	-
	Hauptfraktion	545,3	17,2	3,2	527,6	96,8	0,5	0,1	-	-
	Restfraktion	144,6	-	-	70,7	49,2	73,0	50,8	-	-
	Fraktion insgesamt	-	54,6	-	613,4	-	73,5	-	-	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (4)	-	+20,4	-	-56,2	-	+34,1	-	-	-
	Disproportionierungsrate (%)	8,4								

Verbindung (1): Phenylphosphorodichloridat, Verbindung (2): Diphenylphosphorochloridat, Verbindung (3): Triphenylphosphat

(BEISPIEL 5)

[0053] Ein 2 l Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler versehen war, wurde mit 1.018 g Phenol, 884 g Phosphoroxychlorid und 1,6 g Magnesiumchlorid (ein Katalysator) gefüllt. Die Mischung wurde gerührt, während sie erwärmt wurde, und die Reaktionstemperatur wurde allmählich über ei-

nen Zeitraum von 11 h auf 125°C angehoben. Nachdem bestätigt wurde, dass nicht umgesetztes Phenol und Phosphoroxyhalogenid nicht mehr vorhanden waren, wurde die Reaktion unterbrochen. Chlorwasserstoffgas, das während der Reaktion gebildet wurde, wurde in einen Wasserwäscher eingeleitet. Dann wurde restlicher Chlorwasserstoff unter vermindertem Druck (50 mm Hg) entfernt. Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt (hier nachstehend als "Rohprodukt (5)" bezeichnet) wog 1.500 g. Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung des Rohprodukts (5).

[0054] Anschließend wurden 745 g Rohprodukt (5) und 0,9 g Natriumcarbonat in einen 1 l Vierhalskolben gegeben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einem über ein Übergangsstück verbundenen Rezeptor versehen war. Die Destillation erfolgte bei vermindertem Druck (5 mm Hg). Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 125 bis 180°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 180 bis 191°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Nachstehend dargestellte Tabelle 3 zeigt die Gewichte und die Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des Diphenylphosphorochloridats in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 98%.

(VERGLEICHSBEISPIEL 2)

[0055] 745 g Rohprodukt (5) wurden allein unter vermindertem Druck (7 mm Hg) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 destilliert. Die anfängliche Fraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 125 bis 185°C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde bei einer Destillationstemperatur von 185 bis 198°C über einen Zeitraum von 10 h gesammelt. Der Rückstand war die Restfraktion. Nachstehend dargestellte Tabelle 3 zeigt die Gewichte und die Zusammensetzungen der anfänglichen Fraktion, der Hauptfraktion und der Restfraktion. Die Reinheit des Diphenylphosphorochloridats in der durch Destillation erhaltenen Hauptfraktion betrug 91%.

[0056] Die Metallgehalte der Produkte, die in den Beispielen 1 bis 5 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten wurden, waren unterhalb der Nachweisgrenze 0,1 ppm).

Tabelle 3

			Zusammensetzung							
			Phosphoroxychlorid		Verbindung (1)		Verbindung (2)		Verbindung (3)	
		g	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%
Beispiel 5	Rohprodukt (5)	745,0	-	-	92,3	12,4	592,4	79,6	59,5	8,0
	anfängliche Fraktion	149,5	-		89,3	59,7	59,9	40,1	0,3	0,2
	Hauptfraktion	449,5		-	3,6	0,8	440,5	98,0	5,4	1,2
	Restfraktion	145,6		-			88,4	61,4	55,5	38,6
	Fraktion insgesamt	-		-	92,9		588,8	-	61,2	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (5)	-		-	+0,6	-	-3,6	-	+1,7	-
	Disproportionierungsrate (%)	0,6								
Vgl.-Beispiel 2	Rohprodukt (5)	745,0			92,3	12,4	592,4	79,6	59,5	8,0
	anfängliche Fraktion	131,5			90,3	68,7	40,9	31,1	0,3	0,2
	Hauptfraktion	462,2			36,1	7,8	420,7	91,0	5,4	1,2
	Restfraktion	150,2		-			42,6	28,5	106,8	71,5
	Fraktion insgesamt	-		-	126,4	-	504,2	-	112,5	-
	Fraktion insgesamt - Rohprodukt (5)	-		-	+34,1	-	-88,2	-	+53,0	-
	Disproportionierungsrate (%)	14,9								

Verbindung (1): Phenylphosphorodichloridat, Verbindung (2): Diphenylphosphorochloridat, Verbindung (3): Triphenylphosphat

[0057] Wie aus den Tabellen 1 bis 3 ersichtlich, trat, wenn das gewünschte Produkt Phenylphosphorodichloridat (Verbindung (1)) war, die Disproportionierung in Beispiel 1 nicht auf, in dem die Destillation in Anwesenheit von Natriumcarbonat durchgeführt wurde; auch in den Beispielen 2 bis 4, waren die Disproportionierungsraten außerordentlich gering und es trat keine wesentliche Disproportionierung auf. Im Gegensatz dazu ergab sich

bei Vergleichsbeispiel 1, bei dem Natriumcarbonat nicht vorhanden war, eine höhere Disproportionierungsrate als in den Beispielen, was auf eine beschleunigte Disproportionierung hinweist. Auf ähnliche Weise wurde, wenn das gewünschte Produkt Diphenylphosphorochloridat (Verbindung (2)) war, eine höhere Disproportionierungsrate in Vergleichsbeispiel 2 als in Beispiel 5 gefunden.

[0058] Diese Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Disproportionierung der Produkte während der Reinigung durch Destillation fast vollständig unterdrücken kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass ein Reaktionsrohprodukt, das durch Umsetzung eines Phosphoroxyhalogenids mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Anwesenheit eines Lewis-Säure-Katalysators erhalten wird, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach Anspruch 1, worin das Alkalimetallsalz ein Alkalimetallcarbonat ist.

3. Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach Anspruch 1 oder 2, worin 0,25 bis 10 Mol des Alkalimetallsalzes pro Mol des Lewis-Säure-Katalysators verwendet werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Destillation zur Reinigung bei einer Temperatur von 20 bis 230°C durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Phosphorohalogenidat nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Phosphorohalogenidat mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diphenylphosphoromonochloridat und Monophenylphosphorodichloridat ist.

6. Verfahren zur Reinigung von Phosphorohalogenidat, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Mischung, die ein Phosphorodihalogenidat, ein Phosphoromonohalogenidat und einen Lewis-Säure-Katalysator enthält, durch Destillation in Anwesenheit eines Alkalimetallsalzes gereinigt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen