

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101035799 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

---

(21) 申请号 200580034123.6 (51) Int. Cl.  
C07F 9/6574 (2006.01)  
B01D 11/00 (2006.01)

(22) 申请日 2005.09.30

(30) 优先权数据  
102004049339.1 2004.10.08 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2007.04.06

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2005/010561 2005.09.30

(87) PCT申请的公布数据  
W02006/040023 DE 2006.04.20

(73) 专利权人 巴斯福股份公司  
地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·巴尔奇 R·褒曼 G·哈德莱因  
T·埃克特纳 J·沙伊德尔  
H·鲁肯 P·朴法布 W·西格尔  
V·魏斯科普夫

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 刘金辉 李小梅

审查员 常晓屿

权利要求书 1 页 说明书 7 页

---

(54) 发明名称

提纯含磷螯合配体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种使用极性萃取剂萃取提纯含磷螯合配体的方法。

1. 一种在  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$  的温度下于  $1\text{--}5000\text{kPa}$  的压力下通过萃取和任选的相分离而提纯磷螯合配体的方法, 该方法包括使用极性萃取剂, 其中使用的磷螯合配体是二齿的亚磷酸酯、次磷酸酯、亚磷酸酯次磷酸酯、亚磷酸酯亚磷酸酯和亚磷酸酯, 使用的极性萃取剂是腈并且经提纯的磷螯合配体具有的胺碱、胺盐酸盐或其混合物的含量少于  $100\text{ppm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中温度至少是  $0^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中温度至多是  $100^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中温度至多是  $100^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中压力至少是  $1\text{kPa}$ 。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中压力至多是  $2000\text{kPa}$ 。

7. 根据权利要求 5 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中压力至多是  $2000\text{kPa}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中压力至多是  $2000\text{Pa}$ 。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中使用的极性萃取剂是二腈。

10. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中使用的极性萃取剂是己二腈或甲基戊二腈。

11. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中将脂族或脂环族碳氢化合物或其混合物在萃取或相分离前或在萃取或相分离期间加入到磷螯合配体中。

12. 根据权利要求 11 所述的通过萃取提纯磷螯合配体的方法, 其中在萃取或相分离前或在萃取或相分离期间加入到磷螯合配体中的脂族或脂环族碳氢化合物是正庚烷、正辛烷、环己烷、甲基环己烷或其混合物。

## 提纯含磷螯合配体的方法

[0001] 本发明涉及一种用极性萃取剂萃取提纯磷螯合配体的方法。

[0002] US-A-6, 069, 167、US-A-6, 031, 120、WO-A-03/44029 和 WO-A-03/62171 公开了特定螯合配体通过与胺辅助碱反应的选择合成。

[0003] 在这些合成中,脱除胺碱盐酸盐(相分离或过滤)之后得到配体,为在非极性溶剂例如甲苯中的粗溶液。当在均相催化中使用配体时,非极性溶剂常常被换成极性溶剂。此处将提及的实例是 3-戊烯腈的均相镍-催化氢氰化作用得到 ADN,其中极性溶剂也是反应剂。内部研究显示,这些螯合配体在非极性介质中是稳定的,然而它们在极性介质中由于来自配体合成的痕量胺和胺盐酸盐的缘故却不可逆地分解或重排。

[0004] 研究表明,引起重排的组分可在硅胶上通过柱色谱法除去。然而,这种配体提纯方式对于多吨规模的工业方法而言太昂贵。

[0005] 因此本法明目的是开发一种合适的便宜的提纯粗配体溶液并且弥补上述缺点的方法。

[0006] 因此,发现了一种通过萃取提纯磷螯合配体的新颖的改进方法,该方法包括使用极性萃取剂。

[0007] 本发明可以按下列实施:

[0008] 如由描述于 US-A-6, 069, 167、US-A-6, 031, 120、WO-A-03/44029 和 DE-A-102 30 222 中的合成而得的磷螯合配体可以通过那里所述的提纯而提纯;那里所述的反应流出液优选极性萃取剂在(-20)-150°C温度下、优选(-10)-120°C、更优选0-60°C温度下于1-5000kPa、优选10-1000kPa、更优选50-500kPa、尤其是75-250kPa压力下直接提纯。为了萃取和相分离,发现有利的温度至少为0°C、优选至少10°C、更优选至少20°C且至多为100°C、优选至多80°C、更优选至多60°C,而且发现有利的压力至少为1kPa、优选至少10kPa、更优选20kPa且至多为2000kPa、优选至多1000kPa、更优选至多500kPa。在一实施方案中,温度为-20°C至100°C,在另一实施方案中温度为0-100°C。在一实施方案中,压力为1-5000Pa,在另一实施方案中压力至多是2000Pa。

[0009] 合适的极性萃取剂都是与脂族化合物和脂环族化合物形成两相的质子惰性极性溶剂,优选腈、二腈和二烷基胺,更优选二腈,例如己二腈或甲基戊二腈。

[0010] 萃取可以以分批、半连续或连续方式在任何为本领域技术人员公知的合适装置中进行。优选在逆流萃取塔、混合器-沉降器单元或混合器-沉降器单元与塔的联合中进行,更优选在尤其装有作为分散元件的片状金属填料的逆流萃取塔中进行。在进一步特别优选的实施方案中,萃取可在分室的搅拌萃取塔中逆向进行。相分离可在对于这种相分离本身普遍已知的一个或多个装置中进行。在有利的实施方案中,例如相分离可在具有一个或多个混合器-沉降器联合装置的萃取装置中进行,或通过对萃取塔装配沉降区进行。取决于装置构造,就时空意义而言,相分离也可看作是萃取的最后部分。相分离可在一个或多个为本领域技术人员公知的用于这种相分离的装置中进行。在有利的实施方案中,相分离可在萃取装置例如一个或多个混合器-沉降器联合装置中进行,或通过对萃取塔装配沉降区进行。

[0011] 在本方法的优选实施方案中,将反应流出液作为连续相而极性相作为分散相使用。这样通常使相分离时间缩短并且减少碎屑的形成。然而,逆分散方向,即反应流出液作为连续相而碳氢化合物作为分散相也是可能的。一般选择更有利于萃取装置的分离性能的分散方向。在特别优选的实施方案中,萃取剂用作分散相而氢氰化的反应流出液作为连续相。

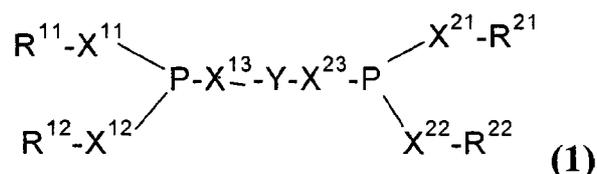
[0012] 碎屑指上层相和下层相之间的不完全相分离区,通常指固态也可在其中分散的液/液混合物。由于过多碎屑的形成要阻碍萃取并且在某些情况下碎片将注满萃取装置导致其不能再完成它的分离任务,因此不期望有过多碎屑形成。

[0013] 在一个实施方案中,将脂族或脂环族碳氢化合物或其混合物(例如正庚烷、正辛烷、环己烷、甲基环己烷或其混合物)在萃取或相分离前或在萃取或相分离期间加入到磷螯合配体中。在一个实施方案中,反应流出液或已预提纯的磷螯合配体可以在提纯或相分离前或在提纯或相分离期间用脂族或脂环族的碳氢化合物或其混合物稀释,例如己烷异构体混合物、正己烷、庚烷异构体混合物、正庚烷、辛烷异构体混合物、正辛烷、环己烷、甲基环己烷或其混合物,优选正庚烷、正辛烷、环己烷、甲基环己烷或其混合物。

[0014] 萃取中各相的体积比可以在宽范围内改变并且所述体积比一般为 0.01 : 1-10 : 1,优选 0.04 : 1-2.5 : 1,更优选 0.07 : 1-1.5 : 1。

[0015] 合适的磷螯合配体是下式(1)配体:

[0016]



[0017] 其中:

[0018]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$  各自独立地为氧或单键并且  $\text{X}^{11}$  或  $\text{X}^{12}$  或  $\text{X}^{13}$  为氧,

[0019]  $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 、 $\text{X}^{23}$  各自独立地为氧或单键并且  $\text{X}^{21}$  或  $\text{X}^{22}$  或  $\text{X}^{23}$  为氧,

[0020]  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  各自独立地为相同或不同的、分开或桥联的有机基团,

[0021]  $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  各自独立地为相同或不同的、分开或桥联的有机基团,

[0022] Y 为桥基。

[0023] 在本发明上下文中,化合物(II)为具有上述式的单一化合物或不同化合物的混合物。

[0024] 在优选实施方案中, $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 、 $\text{X}^{23}$  可以各自为氧。在这种情况下,桥基 Y 键合到亚磷酸酯基团上。

[0025] 在另一优选实施方案中, $\text{X}^{11}$  和  $\text{X}^{12}$  可以各自为氧而  $\text{X}^{13}$  为单键,或  $\text{X}^{11}$  和  $\text{X}^{13}$  各自为氧而  $\text{X}^{12}$  为单键,使得被  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$  和  $\text{X}^{13}$  包围的磷原子是亚磷酸酯的中心原子。在这种情况下, $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$  和  $\text{X}^{23}$  可以各自为氧,或  $\text{X}^{21}$  和  $\text{X}^{22}$  可各自为氧而  $\text{X}^{23}$  为单键,或  $\text{X}^{21}$  和  $\text{X}^{23}$  可各自为氧而  $\text{X}^{22}$  为单键,或  $\text{X}^{23}$  可为氧而  $\text{X}^{21}$  和  $\text{X}^{22}$  各自为单键,或  $\text{X}^{21}$  可为氧而  $\text{X}^{22}$  和  $\text{X}^{23}$  各自为单键,使得被  $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$  和  $\text{X}^{23}$  包围的磷原子可以是亚磷酸酯、亚磷酸酯或次磷酸酯、优选亚磷酸酯的中心原子。

[0026] 在另一个优选实施方案中, $\text{X}^{13}$  可以为氧而  $\text{X}^{11}$  和  $\text{X}^{12}$  各自为单键,或  $\text{X}^{11}$  可以为氧而

$X^{12}$  和  $X^{13}$  各自为单键,使得被  $X^{11}$ 、 $X^{12}$  和  $X^{13}$  包围的磷原子是亚磷酸酯的中心原子。在这种情况下, $X^{21}$ 、 $X^{22}$  和  $X^{23}$  可以各自为氧,或  $X^{23}$  可为氧而  $X^{21}$  和  $X^{22}$  各自为单键,或  $X^{21}$  可为氧而  $X^{22}$  和  $X^{23}$  各自为单键,使得被  $X^{21}$ 、 $X^{22}$  和  $X^{23}$  包围的磷原子可以是亚磷酸酯或次磷酸酯、优选次磷酸酯的中心原子。

[0027] 桥基 Y 优选为被取代或未被取代的芳基,例如被  $C_1$ - $C_4$  烷基,卤素如 氟、氯、溴,卤化烷基如三氟甲基,芳基如苯基取代,优选为在芳香系统中有 6-20 个碳原子的基团,尤其是邻苯二酚、双酚或二萘酚。

[0028]  $R^{11}$  和  $R^{12}$  基团可以各自独立地为相同或不同的有机基团。优选  $R^{11}$  和  $R^{12}$  基团为芳基,优选有 6-10 个碳原子、可以未被取代或被单或多取代的尤其是被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素(如氟、氯、溴)、卤化烷基(如三氟甲基)、芳基(如苯基)单或多取代的芳基,或为未被取代的芳基。

[0029]  $R^{21}$  和  $R^{22}$  基团可以各自独立地为相同或不同的有机基团。优选  $R^{21}$  和  $R^{22}$  基团为芳基,优选有 6-10 个碳原子、未被取代或被单或多取代的尤其是被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素(如氟、氯、溴)、卤化烷基(如三氟甲基)、芳基(如苯基)单或多取代的芳基,或为未被取代的芳基。

[0030]  $R^{11}$  和  $R^{12}$  基团可以各自是分开的或桥联的。

[0031]  $R^{21}$  和  $R^{22}$  基团可以各自是分开的或桥联的。

[0032]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$  和  $R^{22}$  基团可以以所述方式各自为分开的,两个可桥联且两个分开,或四个都可桥联。

[0033] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,723,641 中指定的式 I、II、III、IV 和 V 化合物。

[0034] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,512,696 中指定的式 I、II、III、IV、V、VI 和 VII 化合物,尤其是在其实施例 1-31 中使用的化合物。

[0035] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,821,378 中指定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV 和 XV 化合物,尤其是在其实施例 1-73 中使用的化合物。

[0036] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,512,695 中指定的式 I、II、III、IV、V 和 VI 化合物,尤其是在其实施例 1-6 中使用的化合物。

[0037] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,981,772 中指定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII 和 XIV 化合物,尤其是在其实施例 1-66 中使用的化合物。

[0038] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 6,127,567 中指定的 那些化合物和在其实施例 1-29 中使用的化合物。

[0039] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 6,020,516 中指定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX 和 X 化合物,尤其是在其实施例 1-33 中使用的化合物。

[0040] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,959,135 中指定的那些化合物和在其实施例 1-13 中使用的化合物。

[0041] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US 5,847,191 中指定的式 I、II 和 III 化合物。

[0042] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 US5, 523, 453 中指定的那些化合物,尤其是在式 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 和 21 中所述的化合物。

[0043] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 WO 01/14392 中指定的那些化合物,尤其是在式 V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XXI、XXII、XXIII 中所述的化合物。

[0044] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 WO 98/27054 中指定的那些化合物。

[0045] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 WO 99/13983 中指定的那些化合物。

[0046] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在 WO 99/64155 中指定的那些化合物。

[0047] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在德国专利申请 DE 100380 37 中指定的那些化合物。

[0048] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在德国专利申请 DE 100460 25 中指定的那些化合物。

[0049] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在德国专利申请 DE 101502 85 中指定的那些化合物。

[0050] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在德国专利申请 DE 101502 86 中指定的那些化合物。

[0051] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是在德国专利申请 DE 102 071 65 中指定的那些化合物。

[0052] 在本发明另外特别优选的实施方案中,有用的磷整合配体是在 US2003/0100442 A1 中指定的那些化合物。

[0053] 在本发明另外特别优选的实施方案中,有用的磷整合配体是在 US2004/062765 A1 中指定的那些化合物。

[0054] 在本发明另外特别优选的实施方案中,有用的磷整合配体是在 BASFAG 申请的同本发明有相同优先权日的发明名称为“次磷酸酯磷酸酯”的德国专利申请 DE-A-10350 333 中指定的那些化合物。

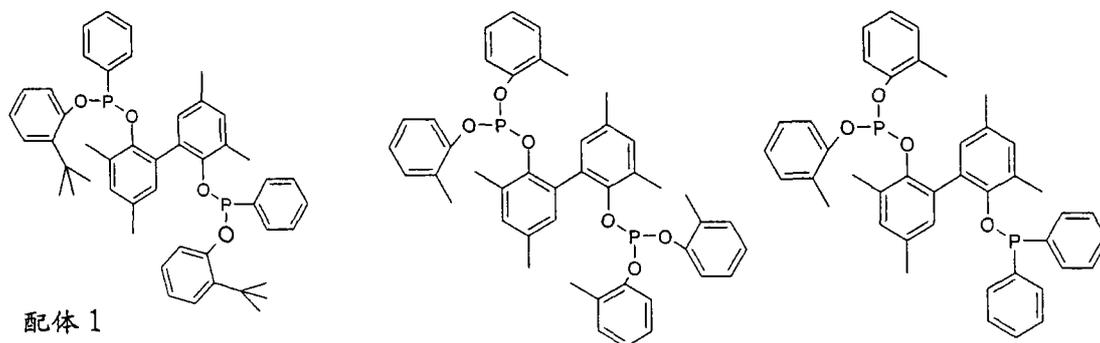
[0055] 本发明方法允许得到的磷整合配体具有的胺碱、胺盐酸盐或其混合物的含量少于 100ppm, 优选少于 80ppm, 更优选少于 60ppm。在本发明上下文中,胺碱例如是三烷基胺,吡啶碱,二烷基胺,单烷基胺,优选甲基咪唑,以及由此形成的胺盐酸盐,例如三乙胺盐酸盐和甲基咪唑盐酸盐,优选甲基咪唑盐酸盐。

[0056] 这些化合物适合作为配体用于丁二烯氢氰化为戊烯腈、2- 甲基 -3- 丁烯腈异构化为 3- 戊烯腈和 3- 戊烯腈氢氰化为己二腈。磷整合配体(例如由 US-A-5, 981, 772 和 US-A-6, 127, 567 中已知的螯合亚磷酸酯,由 WO-A-99/64155、WO-A-99/13983、DE-A-101 50 285 和 DE-A-102 07 165 中已知的螯合亚磷酸酯,由 US-A-5, 523, 453、US-A-5, 693, 843 和 DE-A-10150 286 中已知的螯合次磷酸酯,由 DE-A-103 50 999 中已知的螯合次磷酸酯)例如借助镍(0)可以转化成催化剂。

[0057] 实施例

[0058] 涉及配体 1、2 和 3 的实施例都在氩气氛（保护气体气氛）下进行：

[0059]



配体 1

配体 2

配体 3

[0060]

### 实施例 1

[0061] 利用己二腈萃取且随后加热配体 1。

[0062] 将根据 DE-A-102 30 222 制备的配体 1（粗配体）的 600g 60% 甲苯溶液与 600g 甲基环己烷混合，并在每种情况下使用 60g 己二腈于室温下萃取 6 次。

[0063] 在每种情况下，将上层相与 3-戊烯腈混合，并在 100°C 下加热 48 小时。加热后，由  $^{31}\text{P}$  NMR 测定整个配体 1 的含量。

[0064] 结果汇集于表 1 中。

[0065] 表 1：采用己二腈萃取

	质量 (g)	甲基咪唑 盐酸盐 (ppm)	甲基咪唑 盐酸盐 (mg)	甲基咪 唑 (GC%)	甲基咪 唑 (g)	配体 1 含量 [%]	加热后 配体 1 含量 [%]
粗配体	600	820	492	1.72	10.32	95	
第一上层相	1212.2	82	99	0.373	4.52		51
第二上层相	1191	45	53	0.077	0.92		79
第三上层相	1181.3	30	35	-	-		91
第四上层相	1168.2	24	28	-	-		92
第五上层相	1157.3	20	23	-	-		93
第六上层相	1145.5	20	23	-	-		93
第一下层相	47.8	3900	186	8.924	4.27		
第二下层相	81.2	3000	243	4.606	3.74		
第三下层相	69.7	1100	77	2.001	1.39		
第四下层相	73.1	440	32	0.807	0.60		
第五下层相	70.9	120	9	0.310	0.22		
第六下层相	71.8	32	2	0.063	0.05		
			549		10.3		

[0066]

### 实施例 2

[0067] 利用甲基戊二腈萃取并且随后加热配体 1。

[0068] 该程序与实施例 1 类似,但是用甲基戊二腈代替己二腈。

[0069] 结果汇集于表 2 中

[0070] 表 2 :用甲基戊二腈萃取

[0071]

	质量 (g)	甲基咪唑 盐酸盐 (ppm)	甲基咪唑 盐酸盐 (mg)	甲基咪 唑 (GC%)	甲基咪 唑 (g)	配体 1 含 量 [%]	加热后配 体 1 含量 [%]
粗配体	600	820	492	1.94	11.6	94	
第一上层相	1219	22	27	0.40	4.9		76
第二上层相	1200	19	23	0.14	1.7		85
第三上层相	1185	19	23	0.03	0.4		91
第四上层相	1169	20	23	-	-		92
第五上层相	1157	17	20	-	-		92
第六上层相	1143	17	19	-	-		92
第一下层相	41	8000	328	8.90	3.6		
第二下层相	79	2200	174	4.51	3.6		
第三下层相	75	360	27	2.14	1.6		
第四下层相	76	56	4	1.01	0.8		
第五下层相	72	12	1	0.46	0.3		
第六下层相	74	7	1	0.22	0.2		
			534		10.1		

[0072] 实施例 3

[0073] 配体 2 在 3- 戊烯腈中的稳定性

[0074] 将 0.15g 配体 2 溶解于 3g 的 3- 戊烯腈中,与由表 3 中所示数量的甲基咪唑混合且于氩气氛下在恒温器中加热到 100℃ 达 17 小时,通过  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱法测定配体 2 的残留含量。

[0075] 表 3

甲基咪唑	配体 2 的残留含量
1000ppm	0%
500ppm	5%
250ppm	18%
125ppm	45%
65ppm	68%
35ppm	87%

[0076] 表 3 结果显示,甲基咪唑含量 < 100ppm 时,配体 2 是足够稳定的。

[0077] 实施例 4

[0078] 配体 3 在 3- 戊烯腈中的稳定性。

[0079] 将 0.15g 配体 3 用 3g 的 3- 戊烯腈以类似于实施例 3 中方法处理,结果由  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱法测定并汇集于表 4 中:

[0080]

表 4

甲基咪唑	残留螯合配体含量
1000ppm	55%
65ppm	98%