



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 043 584 A1** 2010.05.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 043 584.8**

(22) Anmeldetag: **07.11.2008**

(43) Offenlegungstag: **12.05.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 9/6571 (2006.01)**

(71) Anmelder:
Evonik Oxeno GmbH, 45772 Marl, DE

(72) Erfinder:
Fridag, Dirk, 45721 Haltern am See, DE; Franke, Robert, Dr., 45772 Marl, DE; Schemmer, Bernhard, 45721 Haltern am See, DE; Kreidler, Burkard, Dr., 45657 Recklinghausen, DE; Wechsler, Bjoern, 46325 Borken, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

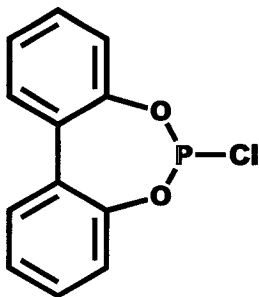
(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von 6-Chlorodibenzo(d,f) (1,3,2)-dioxaphosphopin**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphopin, welches folgende Schritte umfasst:

- a) Zugabe von 2,2'-Dihydroxybiphenyl, welches in einem inerten Lösungsmittel suspendiert ist, in einen Reaktor zu einem Überschuss an Phosphortrichlorid unter Inertgas und Rühren;
- b) Ableitung und Neutralisierung der entstehenden Gase aus dem Reaktionsgemisch;
- c) nach Reaktionsende Abtrennen des überschüssigen Phosphortrichlorids sowie des Lösungsmittels,
- d) Erhalt von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphopin.

Beschreibung

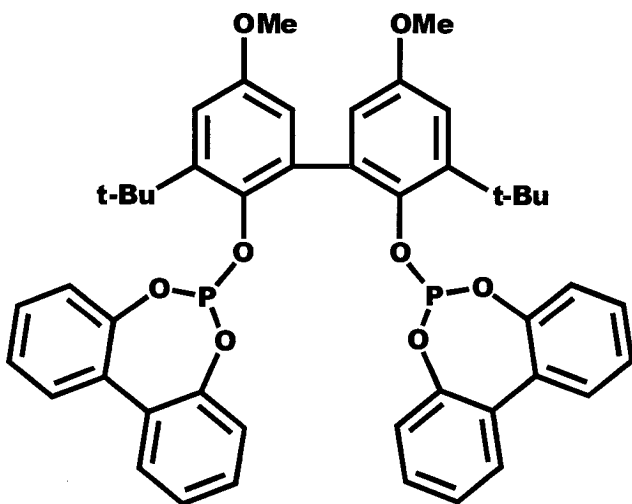
[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin, Verbindung 1.



1

[0002] Verbindung 1 ist ein Baustein, der u. a. in der Ligandensynthese eine wichtige Rolle spielt.

[0003] Ein solcher Ligand ist z. B. die Verbindung 2, 6,6'-[(3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin), kurz Biphephos genannt, die in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen verbreitete Verwendung gefunden hat.



Biphephos 2

[0004] Die Verbindung 2 wird beispielsweise in der übergangsmetallkatalysierten Hydroaminomethylierung (E. Petricci, A. Mann, J. Salvadori, M. Taddei, Tetrahedron Letters 2007, 48, 8501–8504), der Hydrocyanierung (US 5,449,807), der Hydroformylierung (US 4,769,498, CN 1986055), der Isomerisierung (US 5,440,067) und der Cyclohydrocarbonylierung (US 5,962,744) von Olefinen eingesetzt.

[0005] Die Darstellung von Verbindung 2 wird üblicherweise in 3 Syntheseschritten aus kommerziell verfügbaren Ausgangsmaterialien hergestellt: Zur Herstellung des Rückgrats wird 3-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol oxidativ zur Biarylverbindung 3,3'-tert.-Butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl umgesetzt. Zur Herstellung der Seitenflügel wird Phosphortrichlorid mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl zur Reaktion gebracht, um Verbindung 1 zu bilden. Schließlich werden die Reaktionsprodukte beider genannter Schritte miteinander in Gegenwart einer Base zu Biphephos 2 kondensiert.

[0006] Alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Verbindung 1, (6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin) führen zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte, damit einer reduzierten Ausbeute oder aber erfordern einen hohen energetischen oder zeitlichen Aufwand.

[0007] So wird in US 4,769,498 Phosphortrichlorid zu 2,2'-Dihydroxybiphenyl getropft, wobei phosphitische Nebenprodukte entstehen, die nur durch mehrstündiges, energieintensives thermisches Äquilibrieren weitgehend zurückgedrängt werden können (vgl. L. Anschutz, W. Marquardt, Chem. Ber. 1956, 89, 1119–1123) oder/und muss eine aufwändige Vakuumdestillation des Produktes erfolgen, die entweder sehr hohe Tempe-

raturen (ebenda sowie bei L. V. Verizhnikov und P. A. Kirpichnikov, Zh. Obshch. Khim., 1967, 37, 1355) oder großtechnisch schwierig zu realisierende Vakua von 130 Pa und weniger (EP 0 730 574 sowie V. N. Tsarev, A. A. Kabro, S. K. Moiseev, V. N. Kalinin, O. G. Bondarev, V. A. Davankov, K. N. Gavrilov, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. Vol 53, 2004, 814–818) erfordern.

[0008] In CN 1986055 hingegen wird ein Überschuss an Phosphortrichlorid vorgelegt und 2,2'-Dihydroxybiphenyl hinzugefügt. Nähere Angaben über die Art und Weise der Zugabe, wie auch der Reaktionsführung, einer gegenüber Phosphortrichlorid derart hochreaktiven Verbindung, wie 2,2'-Dihydroxybiphenyl, werden jedoch nicht gemacht. Zur Abtrennung von Verbindung 1 aus dem Reaktionsgemisch und dessen weiterer Reinigung wird die Vakuumdestillation angewandt, wobei wiederum nähere Angaben, wie z. B. Druck- und Temperaturbereich, fehlen. Die Ausbeute an 1 beträgt lediglich 71%. Eine nähere Charakterisierung von 1 wird nicht offenbart.

[0009] Das in FR 2873696 sinngemäß vorgestellte Verfahren erfordert zum Erhalt ausreichender Selektivität eine energieintensive Kühlung der Reaktionsmischung auf 0°C sowie zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffgases die Zugabe eines Amins mit den Folgen, dass ein Aminhydrochlorid entsteht, welches abfiltriert werden muss. Da die gesamte Reaktionsmischung jedoch hoch korrosiv ist, erfordert dies eine teure, da korrosionsarme Filtrationsapparatur, beispielsweise aus DIN 2.4610 Legierung. Zudem muss der entstehende Aminhydrochloridabfall aufwändig entsorgt oder recycelt werden.

[0010] Die Autoren stellten weiterhin fest, dass bei dem von A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman und A. L. Spek in Organometallics 1996, 15, 835–847 vorgestellten Verfahren in Tetrahydrofuran die dort beschriebene Basenzugabe unerlässlich ist, da ansonsten bis zu 10% an Nebenprodukten, die durch saure Spaltung des Tetrahydrofurans entstehen, gebildet werden können. Die notwendige Zugabe eines Amins erfordert jedoch wiederum die aufwändige Filtration und/oder eine Vakuumdestillation.

[0011] Weiterhin ist neben den Aspekten Produktausbeute sowie Reinheit für die sichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere mit Blick auf die Umsetzung in ein industrielles Verfahren, entscheidend, dass die Zugabe des 2,2'-Dihydroxybiphenyl derart erfolgt, dass die Wärmeabfuhr dieser Kondensationsreaktion kontrolliert erfolgt.

[0012] In Zh. Obshch. Khim., 1967, 37, 1355 berichten L. V. Verizhnikov und P. A. Kirpichnikov über eine Verfahrensvariante, bei welcher die Edukte Phosphortrichlorid und 2,2'-Dihydroxybiphenyl bei Zimmertemperatur gemischt, zum Sieden erhitzt und anschließend per Hochvakuumdestillation das Produkt abgetrennt werden. Da dort zwei hochreaktive Verbindungen direkt gemischt werden, kann das Kriterium der kontrollierten Wärmeabfuhr bei entsprechend großen Ansätzen nicht mehr garantiert werden. Die Wärmetönung der Reaktion beträgt –54 kJ/mol und ist damit stark exotherm. Die kontrollierte Wärmeabfuhr ist jedoch aus Sicherheitsgründen im industriellen Maßstab unbedingt erforderlich. Bei der direkten Mischung zweier hochreaktiver Verbindungen könnte ansonsten die gesamte Wärmemenge schlagartig freigesetzt werden. Diese Wärmemenge kann bei kleinen Laboransätzen noch gefahrlos abgeführt werden, bei Umsetzungen im industriellen Maßstab liegt hier jedoch ein erhebliches Gefahrenpotenzial.

[0013] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das Verbindung 1 aus 2,2'-Dihydroxybiphenyl und Phosphortrichlorid in hoher Ausbeute und Reinheit bereitstellt, ohne auf energieintensive Äquilibrier- oder Kühlvorgänge zurückzugreifen und das ohne Produktdestillation, Basenzugabe oder Verwendung von Tetrahydrofuran auskommt. Im Idealfall ist das Verfahren auch in großtechnischen Maßstäben sicher zu handhaben.

[0014] Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, durch ein Verfahren zur Herstellung von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphin, welches folgende Schritte umfasst:

- a) Zugabe von 2,2'-Dihydroxybiphenyl, welches in einem inerten Lösungsmittel suspendiert ist, in einen Reaktor zu einem Überschuss an Phosphortrichlorid unter Inertgas und Rühren;
- b) Ableitung und Neutralisierung der entstehenden Gase aus dem Reaktionsgemisch;
- c) nach Reaktionsende Abtrennen des überschüssigen Phosphortrichlorids sowie des Lösungsmittels;
- d) Erhalt von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphin.

[0015] Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Zugabe des 2,2'-Dihydroxybiphenyls als Suspension in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, insbesondere in Toluol, zu einem Überschuss Phosphortrichlorid. Im Regelfall sind

Dosiervorgänge in Suspension technisch schwierig durchzuführen, da absinkende Feststoffpartikel schnell zur Verstopfung von Dosierleitungen führen. Diese Suspension wird vorzugsweise anhand der nachfolgenden Parameter auf folgende Wertebereiche eingestellt, wobei:

- der Feststoffanteil der Suspension in einem Bereich von mind. 10 bis 60 Massen-% variiert sowie
- mind. 90% der Partikel des suspendierten 2,2'-Dihydroxybiphenyl eine Größe von min. 1 bis max. 1000 Mikrometer aufweisen.

[0016] Die Steuerung und Kontrolle dieser Parameter wird mittels kommerziell erhältlicher Laserbeugungsmessung gewährleistet.

[0017] Nach beendeter Reaktion werden überschüssiges Phosphortrichlorid und das Lösungsmittel, vorzugsweise überwiegend Toluol enthaltend, abgetrennt. Bevorzugt erfolgt diese Abtrennung mittels Destillation, die besonders bevorzugt fraktionierend durchgeführt wird. Zurückgewonnenes Phosphortrichlorid und das Lösungsmittel werden wieder in dem Syntheseprozess eingesetzt. Zurück bleibt Verbindung 1 in annähernd quantitativer Ausbeute und in hoher Reinheit.

[0018] Diese Ausführungsform der Erfindung zeigt überraschenderweise, dass bei Umgebungstemperatur und ohne Basenzugabe nur minimale Mengen an Nebenprodukten gebildet werden, und dass die Sedimentationsgeschwindigkeit des 2,2'-Dihydroxybiphenyls in Toluol so gering ist, dass auch bei nur gelindem Rühren in der Dosiervorlage keine störenden Verstopfungs- oder Verklumpungsprozesse zu beobachten sind.

[0019] Anhand des folgenden Beispiels wird das Verfahren näher erläutert:

Beispiel

[0020] In einer mit Stickstoff inertisierten 1000 mL Eduktvorlage wurden 177,65 g (960 mmol) pulverförmiges 2,2'-Dihydroxybiphenyl, indem mindestens 90% der Kristalle eine Korngröße zwischen einem und 1000 Mikrometer aufweisen, in 710,61 g Toluol unter Rühren suspendiert. Die Einhaltung dieser Partikelgrößenverteilung ist vorteilhaft für die Stabilität der Suspension. Mittels Laserbeugungsmessung wird der Feststoffanteil der Suspension von bis zu 60% überwacht. Bei Annäherung dieses Wertes an die untere Grenze von 10 Massen-% wird durch Wiederaufnahme des Rührens der obere Grenzwert wiederhergestellt. In einem mit Stickstoff inertisierten 6000 mL Reaktor wurden 1574 g (11,46 mol) Phosphortrichlorid vorgelegt. Zur Kontrolle der Wärmetönung wird der 6000 mL Reaktor auf 20°C thermostatisiert und gerührt. Der Reaktor war über einen mit Natronlauge gefüllten Abluftwäscher an eine Membranpumpe angeschlossen. Es wurde ein Arbeitsdruck von 0,07 bis 0,09 MPa eingestellt, um entstehende Gase sicher über den Abluftwäscher abzuleiten. Die Eduktvorlage war oberhalb des Reaktors angebracht und an dessen tiefster Stelle über ein Glasrohr mit dem Deckel des Reaktors verbunden. Am Auslass der Eduktvorlage wurde der Suspensionsstrom mittels eines Kugelhahns geregelt. Innerhalb von 2,5 h leitete man den Inhalt der Eduktvorlage in den Reaktor. Der Hahn war jederzeit leicht zu öffnen und zu schließen. Es trat keine Verstopfung oder Verklumpung ein. Nach erfolgter Zugabe rührte man 15 Minuten bei 20°C nach, worauf eine klare, schwach gelbe Lösung im Reaktor vorlag. Anschließend wurde der Reaktor auf bis zu 0,02 MPa evakuiert und auf 50°C erwärmt. Man destillierte überschüssiges Phosphortrichlorid und toluolhaltiges Lösungsmittel in mit Stickstoff inertisierte Vorlagen ab. Man erhöhte die Reaktortemperatur schrittweise auf bis zu 91°C. Nach 2,25 h war die Destillation abgeschlossen. Zurück blieb eine nahezu farblose, hochviskose Flüssigkeit.

Ausbeute: > 99% der Theorie. Reinheit: 98%; ermittelt per GC/MS und ³¹P-NMR-Messung (500 MHz Hochfeldmessung mit 85% Orthophosphorsäure als externen Standard, 1 gelöst in d8-Toluol) mit einer Verschiebung von $\delta = 185,21$ ppm.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5449807 [0004]
- US 4769498 [0004, 0007]
- CN 1986055 [0004, 0008]
- US 5440067 [0004]
- US 5962744 [0004]
- EP 0730574 [0007]
- FR 2873696 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- E. Petricci, A. Mann, J. Salvadori, M. Taddei, Tetrahedron Letters 2007, 48, 8501–8504 [0004]
- L. Anschütz, W. Marquardt, Chem. Ber. 1956, 89, 1119–1123 [0007]
- L. V. Verizhnikov und P. A. Kirpichnikov, Zh. Obshch. Khim., 1967, 37, 1355 [0007]
- V. N. Tsarev, A. A. Kabro, S. K. Moiseev, V. N. Kalinin, O. G. Bondarev, V. A. Davankov, K. N. Gavrilov, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. Vol 53, 2004, 814–818 [0007]
- DIN 2.4610 [0009]
- A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman und A. L. Spek in Organometallics 1996, 15, 835–847 [0010]
- Zh. Obshch. Khim., 1967, 37, 1355 [0012]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphopin, welches folgende Schritte umfasst:
 - a) Zugabe von 2,2'-Dihydroxybiphenyl, welches in einem inerten Lösungsmittel suspendiert ist, in einen Reaktor zu einem Überschuss an Phosphortrichlorid unter Inertgas und Rühren;
 - b) Ableitung und Neutralisierung der entstehenden Gase aus dem Reaktionsgemisch;
 - c) nach Reaktionsende Abtrennen des überschüssigen Phosphortrichlorids sowie des Lösungsmittels,
 - d) Erhalt von 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphopin.
2. Verfahren nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension, enthaltend 2,2'-Dihydroxybiphenyl, einen Feststoffanteil im Bereich von 10 bis 60 Massen-% aufweist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90% der Partikel des eingesetzten 2,2'-Dihydroxybiphenyls eine Partikelgröße von 1 bis 1000 Mikrometer aufweisen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Kohlenwasserstoffgemisch überwiegend Toluol enthält.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von überschüssigem Phosphortrichlorid und aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch destillativ bei Unterdruck erfolgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass fraktionierend destillativ abgetrenntes Phosphortrichlorid und der aromatische Kohlenwasserstoff wieder in den Herstellprozess eingesetzt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen