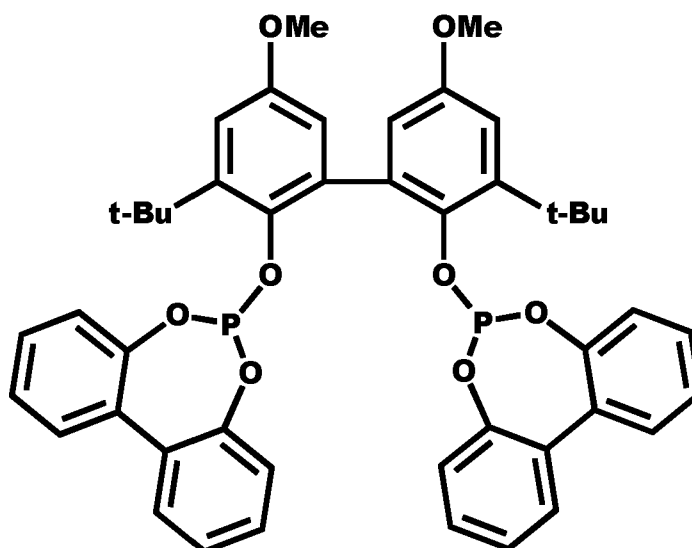


Verfahren zur Aufreinigung von Biphephos

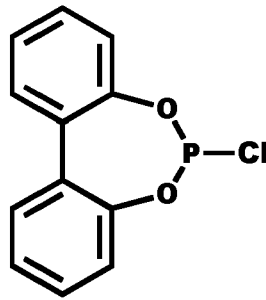
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von 6,6'-[(3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin), kurz: Biphephos (siehe Formel 1).



Formel 1

Biphephos ist ein Ligand, der in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen verbreitete Verwendung gefunden hat. Biphephos wird beispielsweise in der Übergangsmetallkatalysierten Hydroaminomethylierung (E. Petricci, A. Mann, J. Salvadori, M. Taddei, *Tetrahedron Letters* 2007, 48, 8501-8504), der Hydrocyanierung (US5449807), der Hydroformylierung (US4769498, CN1986055), der Isomerisierung (US5440067) und der Cyclohydrocarbonylierung (US5962744) von Olefinen eingesetzt.

Biphephos wird üblicherweise in drei 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 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin (siehe Formel 2) zu bilden. Schließlich werden die Reaktionsprodukte beider genannten Schritte miteinander in Gegenwart einer Base zu Biphephos kondensiert.



Formel 2

Die umfangreichste Anwendung von Biphephos besteht in der Hydroformylierung von Propen zu n-Butyraldehyd. Dabei wird Propen in Gegenwart von Rhodium als Katalysatormetall und Biphephos als Ligand mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Für die Reaktion werden im Regelfall Druckreaktoren aus Stahl eingesetzt. Diese Reaktoren sind sehr empfindlich gegenüber Spuren von Chlorwasserstoff, welcher sich aus Chloridionen in Gegenwart von Übergangsmetallen und elementarem Wasserstoff bilden kann. In Gegenwart von Chloridionen droht Spannungsrisskorrosion, welche im günstigeren Fall eine vorzeitige Abstellung und Überholung des Reaktors, im ungünstigsten Fall aber ein Bersten des Reaktors zur Folge haben kann.

Der Eintrag von Chloridionen durch das Olefin oder das Synthesegas kann durch dem Fachmann bekannte Schritte (z. B. Absorberbetten) unterbunden werden. Bei der Zugabe des Katalysatormetalls ist es empfehlenswert, eine chlorfreie Spezies, beispielsweise Rhodiumethylhexanoat oder $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ einzusetzen.

Da Biphephos letztlich aus PCl_3 gebildet wird, müssen besondere Anstrengungen unternommen werden, um möglichst chloridarmes Biphephos bereitzustellen. Im Falle der Hydroformylierung von Propen sind höhere Chlorgehalte weniger kritisch, da bei den dort erforderlichen Temperaturen nur ein geringer Abbau von Biphephos erfolgt. Bei der Hydroformylierung höherer Olefine sind jedoch im Regelfall höhere Temperaturen erforderlich, die einen beschleunigten Abbau von Biphephos bewirken. Dies bedeutet, dass in einem kontinuierlich laufenden Hydroformylierungsprozess der stetige Abbau von Biphephos durch Nachdosierung von frisch-Biphephos kompensiert werden muss. Wenn nun Biphephos Spuren an Chlorid enthält, bedeutet das, dass sich Chlorid allmählich im Reaktor akkumuliert, da Chlorid aus dem Reaktor praktisch nicht ausgetragen wird. Mit steigendem Chlidgehalt steigt folglich die Gefahr der Spannungsrisskorrosion erheblich an.

Es ist daher wichtig, einen Herstellungs- und Aufreinigungsprozess für Biphephos zu entwickeln, der Biphephos mit geringem Chloridgehalt bereitstellt. Der Chloridgehalt lässt sich analytisch einfach bestimmen; zum Beispiel durch wässrige Titration. Weitreichender ist die Bestimmung des Gesamtchlorgehalts, der neben den Chloriden auch anderweitig gebundenes Chlor umfasst. Ein Abstellen auf den Gesamtchlorgehalt ist auch insoweit sachdienlich, als nicht ausgeschlossen werden kann, dass anderweitig gebundenes Chlor den Reaktor zu schädigen vermag. Bei der Bemessung der Grenzwerte für Gesamtchlor bleibt aber der Chloridanteil maßgeblich. Der einsatzbereite Biphephos sollte weniger als 2000, bevorzugt weniger als 1000, besonders bevorzugt weniger als 500 und ganz besonders bevorzugt weniger als 100 ppm Gesamtchlor enthalten. Bei einem Gesamtchlorgehalt in dieser Größenordnung ist in technisch ausgeführten Prozessen die Gefahr von Spannungsrisskorrosion im Reaktor beherrschbar.

Ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchlorgehalts ist die Verbrennung nach Wickbold; mit Probenvorbereitung nach DIN 51408 und Messung per Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304.

In einer parallelen Arbeit wurde eine preisgünstige und technisch einfach durchzuführende Synthesemethode für Biphephos entwickelt bei der 3,3'-tert-Butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl mit 6-Chlorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphopin in einem Acetonitril enthaltenden Lösungsmittelgemisch umgesetzt wird. Dabei kann Biphephos mit einem geringen Chlorgehalt von weniger als 5000 ppm und in hoher Ausbeute erhalten werden.

Es ist wünschenswert, diesen bereits niedrigen Chlorgehalt durch eine anschließende Aufarbeitung weiter zu reduzieren.

Aus J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 2066-2068 ist bekannt, dass Biphephos aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Die Erfinder haben jedoch überrascht festgestellt, dass bereits geringe Spuren an verbleibendem Acetonitril die Lagerstabilität von Biphephos erheblich beeinträchtigen (siehe Beispiel 3).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Aufreinigungsmethode zu entwickeln, bei der der Chlorgehalt von Biphephos mit einem Chlorgehalt von mehr als 1000 ppm bis 5000 ppm auf einen Chlorgehalt von weniger als 500 ppm, bevorzugt von weniger als 250

ppm und besonders bevorzugt von weniger als 100 ppm reduziert werden kann und wobei lagerstabiles, insbesondere acetonitrilfreies, Biphephos erhalten wird. Die angegebenen Chlorgehalte verstehen sich als Gesamtchlorgehalte.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Aufreinigung von Biphephos, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos mit einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylacetat, Anisol, ortho-Xylol, Toluol, Aceton, 2-Propanol und C5-C10-Alkane oder Mischungen daraus oder mit einem Lösungsmittelgemisch enthaltend ein oder mehrere dieser Lösungsmittel ausgewaschen und/oder aus einem solchen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umkristallisiert wird. C5-C10-Alkane sind insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan und Dekan. Von den Alkanen ist n-Heptan bevorzugt. Vorzugsweise wird das Biphephos aus einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylacetat, Anisol, ortho-Xylol, Toluol, Aceton, 2-Propanol und C5-C10-Alkane oder Mischungen daraus umkristallisiert.

"Auswaschen" umfasst das Suspendieren, und gegebenenfalls teilweise Auflösen, des Biphephos in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und das anschließende Abtrennen des Biphephos von dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

"Umkristallisieren" bzw. "Umkristallisation" umfasst das Auflösen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und das anschließende Ausfallen oder Auskristallisieren des Biphephos aus diesem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Es ist also nicht zwingend nötig, dass sich definierte Kristalle von Biphephos ausbilden. Das Ausfallen von Biphephos aus übersättigter Lösung reicht aus, um als Umkristallisation gewertet zu werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch acetonitrilfrei.

Unter "Lösungsmittel" sollen hier nur die tatsächlich als Lösungsmittel eingesetzten Substanzen verstanden werden, also die bei 23°C flüssigen Verbindungen aus denen die Umkristallisation erfolgen soll. Zu den Lösungsmitteln zählen also zum Beispiel nicht Acetonitril oder Basen, wie z.B. Pyridin, die noch als Reste in dem Biphephos vor der Aufreinigung vorhanden sind.

"Acetonitrilfrei" bedeutet dementsprechend, dass die eingesetzten Lösungsmittel kein Acetonitril enthalten. Etwaige Reste von Acetonitril, die in dem Biphephos vor dessen Aufreinigung vorhanden sind, sollen daher unschädlich für die Feststellung sein, ob das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch acetonitrilfrei ist oder nicht. Unter Laborbedingungen sind insbesondere Ethylacetat, Toluol, Xyole wie ortho-Xylol, C5- bis C10-Alkane und Aceton Acetonitrilfrei erhältlich. Da die Siedepunkte dieser Lösungsmittel hinreichend weit von dem Siedepunkt von Acetonitril entfernt sind, ist eine qualitative Trennung per Destillation zu bewerkstelligen. In technischen Prozessen ist es allerdings üblich, Lösungsmittel zu rezyklieren, sodass sich über das Rezyklat Spuren von Acetonitril im Lösungsmittel ansammeln können, welche die Lagerstabilität des Biphephos beeinträchtigen. Letztendlich ist es eine Frage der Wirtschaftlichkeit, inwieweit Spuren von Acetonitril im Lösungsmittel tolerabel sind, welcher Aufwand zur Beseitigung von Acetonitril aus dem Lösungsmittel betrieben wird, bzw. welche Einbußen an Lagerstabilität hingenommen werden. Im Sinne der Erfindung ist der Acetonitrilgehalt im Lösungsmittel unter dem Primat der Wirtschaftlichkeit zu minimieren; ideal ist es acetonitrilfrei. Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht daher Maßnahmen vor, das Lösungsmittel möglichst frei von Acetonitril zu halten, es insbesondere destillativ aus dem Lösungsmittel zu entfernen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Biphephos, bevorzugt unter Erhitzen, in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, werden unlösliche Bestandteile durch Filtration, vorzugsweise bei einer Temperatur bis zu 130 °C, entfernt und wird das Biphephos anschließend durch Abkühlen des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches ausgefällt oder auskristallisiert. Optional kann durch Zugabe eines C5-C10-Alkans, z.B. Pentan, Hexan, Heptan, n-Heptan, Octan, Nonan oder Dekan, weiteres Biphephos ausgefällt oder auskristallisiert werden.

Das Lösen des aufzureinigenden Biphephos erfolgt typischerweise durch Erwärmen des vorzugsweise acetonitrilfreien Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches. Anschließend kann dann auf Raumtemperatur oder tiefer abgekühlt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in dem das Biphephos gelöst wird eine Temperatur von mehr als 50°C auf. Die unlöslichen Bestandteile werden dann bevorzugt durch Heißfiltration entfernt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Biphephos vor dem Umkristallisieren einen Gesamtchlorgehalt von bis zu 5000 ppm oder mehr, bevorzugt bis zu 4000 ppm, weiter bevorzugt bis zu 3000 ppm, und besonders bevorzugt bis zu 2000 ppm auf. Nach dem Umkristallisieren kann chlorarmes Biphephos mit einem Gesamtchlorgehalt von weniger als 500 ppm, bevorzugt weniger als 250, weiter bevorzugt weniger als 100 ppm, und besonders bevorzugt weniger als 50 ppm erhalten werden. Das erfindungsgemäß erhaltene chlorarme Biphephos ist darüber hinaus acetonitrilfrei und lagerstabil. Bei der Bestimmung des Gesamtchorgehalts gemäß der Verbrennungsmethode nach Wickbold erfolgt die Probenvorbereitung nach DIN 51408 und die Messung nach DIN EN ISO 10304 (per Ionenchromatographie).

Das erfindungsgemäße Aufreinigungsverfahren erlaubt somit, Biphephos mit einem sehr geringen Gehalt an Chlor/Chlorid bereitzustellen. Darüber hinaus kann mit wesentlich geringeren Lösungsmittelmengen gearbeitet werden als dies bei der Verwendung von Acetonitril der Fall ist (vgl. Beispiel 4).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Biphephos aus einem Lösungsmittelgemisch enthaltend bis 20 Gew.-% n-Heptan und mindestens 50 Gew.-% ortho-Xylol umkristallisiert. Optional kann nach durch Zugabe weiteren n-Heptans die Ausbeute an zurückgewonnenem Biphephos erhöht werden. Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Alternative kann das Biphephos aus einem Lösungsmittelgemisch enthaltend bis 10 Gew.-% n-Heptan und mindestens 90 Gew.-% Ethylacetat umkristallisiert werden.

Nach erfolgter Umkristallisation kann das Biphephos isoliert werden. Dies geschieht typischerweise durch Abfiltrieren und, optional, Trocknen des abfiltrierten Biphephos.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Ethylacetat, Anisol, ortho-Xylol, Toluol, Aceton, 2-Propanol oder eines C5-C10-Alkans oder Mischungen daraus als Lösungsmittel oder als Bestandteil eines Lösungsmittelgemisches in einem Verfahren zur Aufreinigung von Biphephos durch Auswaschen und/oder Umkristallisation. C5-C10-Alkane sind insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan und Dekan. Von den Alkanen ist n-Heptan bevorzugt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Biphephos

In einer Glove-Box wurden in einem 250 mL Schlenkkolben 17,5 g (0,063 mol) Phosphorochloridit, hergestellt nach DE-A102008043584, in 110 mL Acetonitril (Fa. Fluka) vorgelegt. Weiterhin wurden 10,4 g (0,028 mol) 3,3'-tert-Butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl, nach EP35965 präpariert. Dieses wurde in 17 ml (16,4 g, 0,204 mol) Pyridin gelöst und in einen 100 mL Tropftrichter gegeben. Dieser wurde auf den Schlenkkolben aufgesetzt. Die Apparatur wurde aus der Glovebox ausgeschleust und der Schlenkkolben auf -10°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam unter kräftigem Rühren die Biphenol/Pyridin - Lösung tropfenweise innerhalb von 2,5 h zudosiert, wobei ein Feststoff ausfiel. Nach vollständiger Zugabe wurde über Nacht bei -10°C nachgerührt. Daraufhin wurde der Feststoff über eine G3 Schutzgasfritte abfiltriert. Der Feststoff wurde anschließend auf der Fritte unter Schutzgas in 30 ml Acetonitril aufgeschlämmt und anschließend erneut filtriert. Der farblose Feststoff wurde für 16 Stunden bei 10⁻¹ mbar getrocknet und anschließend analysiert. Es wurden 19,92 g (87,3% der Theorie) Biphephos erhalten. Diese enthielt 2500 ppm (± 100 ppm) Gesamtchlor (Analysemethode: Verbrennung nach Wickbold).

Beispiel 2: Umkristallisation von Biphephos

11,97 g Biphephos, hergestellt nach Beispiel 1, wurden in 63,6 mL o-Xylol (Fa. Acros) und 7,4 mL n-Heptan (Fa. Aldrich) suspendiert und auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde die heiße Lösung über eine G3 Schutzgasfritte filtriert, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurden 35 mL n-Heptan hinzugegeben und über Nacht abgekühlt, wobei Feststoff ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von weiteren 70 mL n-Heptan vervollständigt und der erhaltene Feststoff über eine G3 Schutzgasfritte abfiltriert. Die Substanz wurde für 16 Stunden bei 10⁻¹ mbar getrocknet und analysiert. Es wurden 10,41 g umkristallisiertes Biphephos erhalten. Der Masseverlust betrug 13%. Die Substanz wurde nach Wickbold auf ihren Gesamtchlorgehalt hin untersucht. Es wurden 35 mg/kg (± 5 mg/kg) Gesamtchlor gefunden, dies entspricht 35 ppm.

Beispiel 3: Lagerstabilität von Biphephos, enthaltend Restlösemittel

12 g Biphephos, hergestellt entsprechend Beispiel 1 und umkristallisiert entsprechend Beispiel 2 wurden in einer Reibschale homogenisiert und anschließend in 4 Teile à 3 Gramm aufgeteilt und jeweils in ein 100 mL Schlenkgefäß identischer Bauart mit 2cm Magnetrührstab gegeben. Das Schlenkgefäß wurde anschließend auf 10^{-1} mbar evakuiert und mit Argon befüllt.

Anschließend wurden jeweils 100 mL der folgenden Lösungsmittel(-mischungen) bereitgestellt: a) Ethylacetat (Fa. Aqura), b) Acetonitril (Fa. Promochem), c) Anisol/Heptan (3/2) (Anisol: Fa. Sigma-Aldrich, Heptan: Fa. Sigma-Aldrich), d) O-Xylol/Heptan (3/2) (o-Xylol: Fa. Sigma-Aldrich, Heptan: Fa. Sigma-Aldrich).

Alle Lösungsmittel(-gemische) wurden auf die folgende Art inertisiert: Durch ein Glasrohr mit Glasfritte wurde jeweils 30 Minuten lang mit einem Überdruck von 200 mbar Argon in das jeweilige Lösungsmittel(-gemisch) geleitet.

Anschließend wurden jeweils 50 mL eines der obigen Lösungsmittel(-gemische) zu einer der 4 Biphephos-Proben gegeben. Jede Probe wurde 30 Minuten lang mit 1100 Umdrehungen pro Minute mit einem Magnetrührer bei 23°C gerührt. Anschließend ließ man das Biphephos jeweils 30 Minuten absetzen und dekantierte die überstehende Flüssigkeit unter Schutzgas ab. Der Rückstand wurde jeweils 70 Stunden lang im Vakuum bei 10^{-1} mbar bei 23°C getrocknet, um Restlösemittels Spuren minimal zu halten. Anschließend wurden die Proben im jeweiligen Schlenkgefäß nebeneinander in einem Becherglas aufrecht stehend an Luft gelagert und mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) auf den Zerfall von Biphephos hin untersucht. Dazu wurden jeweils 4,5 mg des Biphephos entnommen, in 1 mL über Kalium/Benzophenon unter Argon destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und mittels HPLC analysiert (siehe Figur 1: HPLC-Analytik von Biphephos-Proben).

Aus Figur 1 ist ersichtlich, dass, obwohl alle Proben identisch präpariert und der Restlösemittelgehalt durch mehrtägiges Evakuieren auf ein Minimum reduziert wurde, die in Acetonitril gerührte Probe eine wesentlich geringere Lagerstabilität aufweist als die in anderen Lösungsmittel(-gemischen) gerührten Proben.

Beispiel 4 Umkristallisation von Biphephos (nicht erfinderisch):

10 g Biphephos wurden unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter in 200 mL Acetonitril (Fa. Fluka) aufgeschlämmt. Anschließend wurde im Ölbad zum Sieden erhitzt. Es konnte kein signifikanter Lösungsvorgang beobachtet werden. Anschließend wurde langsam zusätzliches Acetonitril zutropft. Nach Zutropfen von 260 mL Acetonitril (Gesamtmenge Acetonitril 460 mL) wurde vollständige Lösung erreicht. Beim Erkalten fiel Biphephos langsam wieder aus. Es zeigt sich, dass eine Umkristallisation großer Mengen Biphephos aus Acetonitril nur mit immensen, ökonomisch und ökologisch unverantwortlichen Lösungsmittelmengen erfolgen kann.

Beispiel 5 Umkristallisation von Biphephos:

100 g Biphephos, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden in 500 g Ethylacetat suspendiert. Anschließend wurde die Mischung zum Sieden erhitzt. Man versetzte mit 1 g Aktivkohle und filtrierte die heiße Mischung über eine G3 Glasfritte. Anschließend ließ man die Mutterlauge auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei Biphephos ausfiel. Dieses wurde über eine weitere G3 Glasfritte abfiltriert und mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Anschließend wurde das erhaltene Biphephos im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 75 g Biphephos mit einem Gesamtchlorgehalt von <100 ppm erhalten.

Beispiele 6 und 7 Umkristallisation von Biphephos:

Wie Beispiel 5, allerdings wurden als Filtrationshilfsmittel anstelle von 1 g Aktivkohle 2 g Kieselgur (Beispiel 6) bzw. 2 g Baumwolle (Beispiel 7) verwendet. Die Resultate waren identisch zu denen in Beispiel 5.

Beispiel 8:

2 g Biphephos, hergestellt nach Beispiel 1, wurden in 15 ml 2-Propanol suspendiert und 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Feststoff über eine G3 Schutzgasfritte abfiltriert und mit 15 ml 2-Propanol nachgewaschen. Der farblose Feststoff wurde für 16 Stunden bei 10^{-1} mbar getrocknet und anschließend analysiert. Es wurden 1,64 g Biphephos erhalten mit einem Gesamtchlorgehalt von 77 ppm.

Beispiel 9:

3 g Biphephos, hergestellt nach Beispiel 1, wurden in 18 ml Aceton suspendiert und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Feststoff über eine G3 Schutzgasfritte abfiltriert und mit 9 ml Aceton nachgewaschen. Der farblose Feststoff wurde für 16 Stunden bei 10^{-1} mbar getrocknet und anschließend analysiert. Es wurden 2,2 g Biphephos erhalten mit einem Gesamtchlorgehalt von 240 ppm.

Beispiel 10 Umkristallisation von Biphephos:

50 g Biphephos, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden in 250 g Ethylacetat suspendiert. Anschließend wurde die Mischung zum Sieden erhitzt. Man versetzte mit 1 g Aktivkohle und filtrierte die heiße Mischung über eine G3 Glasfritte. Anschließend fügte man 20 g n-Heptan hinzu und ließ die Mutterlauge auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei Biphephos ausfiel. Dieses wurde über eine weitere G3 Glasfritte abfiltriert und mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Anschließend wurde das erhaltene Biphephos im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 41 g Biphephos mit einem Gesamtchlorgehalt von 62 ppm erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufreinigung von Biphephos, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos mit einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylacetat, Anisol, ortho-Xylol, Toluol, Aceton, 2-Propanol und C5-C10-Alkane oder Mischungen daraus oder mit einem Lösungsmittelgemisch enthaltend ein oder mehrere dieser Lösungsmittel ausgewaschen und/oder aus einem solchen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umkristallisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch acetonitrilfrei ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Entfernen von Acetonitril aus dem Lösungsmittel oder aus dem Lösungsmittelgemisch, insbesondere durch Destillation.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst wird, unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt werden und das Biphephos anschließend durch Abkühlen des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches ausgefällt oder auskristallisiert wird, wobei optional durch Zugabe eines C5-C10-Alkans weiteres Biphephos ausgefällt oder auskristallisiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in dem das Biphephos gelöst wird eine Temperatur von mehr als 50°C aufweist und die unlöslichen Bestandteile durch Heißfiltration entfernt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos vor dem Umkristallisieren einen Gesamtchlorgehalt von bis zu 5000 ppm oder mehr, bevorzugt bis zu 4000 ppm, weiter bevorzugt bis zu 3000 ppm, und besonders bevorzugt bis zu 2000 ppm aufweist und nach dem Umkristallisieren einen Gesamtchlorgehalt von weniger als 500 ppm, bevorzugt weniger als 250, weiter bevorzugt weniger als 100 ppm, und besonders bevorzugt weniger als 50 ppm aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos aus einem Lösungsmittelgemisch enthaltend bis 20 Gew.-% n-Heptan und mindestens 50 Gew.-% ortho-Xylol umkristallisiert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Biphephos aus einem Lösungsmittelgemisch enthaltend bis 10 Gew.-% n-Heptan und mindestens 90 Gew.-% Ethylacetat umkristallisiert wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Umkristallisation das Biphephos isoliert wird, vorzugsweise durch Abfiltrieren und, optional, Trocknen des Biphephos.
10. Verwendung von Ethylacetat, Anisol, ortho-Xylol, Toluol, Aceton, 2-Propanol oder eines C5-C10-Alkans oder Mischungen daraus als Lösungsmittel oder als Bestandteil eines Lösungsmittelgemisches in einem Verfahren zur Aufreinigung von Biphephos durch Auswaschen und/oder Umkristallisation.