



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 21 622 T2 2005.01.05

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 003 754 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07F 9/50

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 21 622.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB98/02392

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 938 770.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/09040

(86) PCT-Anmeldetag: 07.08.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.02.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 31.05.2000

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 11.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 05.01.2005

(30) Unionspriorität:

9717059 13.08.1997 GB  
61627 P 09.10.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Lucite International UK Ltd., Southampton,  
Hampshire, GB

(72) Erfinder:

EASTHAM, Ronald, Graham, Darlington, County  
Durham DL1 5TQ, GB; THORPE, Michael, Jamie,  
Redcar, Cleveland TS10 4NG, GB; TOOZE, Paul,  
Robert, Stockton on Tees, Cleveland TS20 1EA,  
GB

(74) Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336  
München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHOSPHINVERBINDUNGEN

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 eingelebt, 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

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Phosphinverbindung, die sich als Bestandteil eines Katalysatorsystems eignet, das zur Carbonylierung von Olefinen dienen kann und insbesondere als Verfahren zur Herstellung derartiger Phosphinverbindungen.

**[0002]** WO 96/19434 offenbart ein Verfahren zur Carbonylierung von Ethylen sowie eines dazu benutzten Katalysatorsystems. Das in diesem Dokument beschriebene Katalysatorsystem enthält einen zweizähnigen Phosphinliganden der allgemeinen Formel  $(R_3-C)_2P-L^1-X-L^2-P-(C-R_3)_2$  sowie ein Metall der Gruppe VIII oder eine Verbindung davon. Jedes R der Formel stellt eine unabhängige, wahlweise substituierte organische Gruppe in Form einer Anlagerung dar, über welche die Gruppe mit dem tertiären Kohlenstoffatom C verbunden ist.  $L^1, L^2$  stellen unabhängig davon eine Bindungsgruppe dar, die von einer wahlweise substituierten Alkylenkette geringerer Kettenlänge gewählt wurden, welche das entsprechende Phosphoratom mit der Gruppe X verbindet, wobei X eine brückenbildende Gruppe darstellt, die einen wahlweise substituierten Arylanteil enthält mit dem die Phosphoratome über verfügbare benachbarte Kohlenstoffatome verbunden sind. Ein Beispiel für einen derartigen zweizähnigen Phosphinliganden ist Bis(di-'butyl phosphino)-oxylene.

**[0003]** Derartige Katalysatoren können durch Mischen des Phosphinliganden mit einer geeigneten Palladiumquelle, wie z. B. Palladiumacetat hergestellt werden. WO 96/19434 beschreibt die Herstellung einer Form des Liganden über Phosphoniumsalz, das man von der Reaktion des geeigneten sekundären Phosphins mit dem entsprechenden aromatischen Dihalogenid erhält. In der bevorzugten Ausgestaltung des Phosphinliganden in WO 96/19434 ist R eine Alkylgruppe geringerer Kettenlänge, insbesondere Methyl. Ein Problem bei der Herstellung dieses Liganden in der beschriebenen Weise besteht darin, dass das verwendete sekundäre Phosphin (d. h. Di-'butylphosphin) giftig, äußerst reaktionsfreudig, übelriechend und entflammbar ist. Wir haben außerdem festgestellt, dass die Ausbeute der Reaktion gering ist und dass ein Teil des Di-'butylphosphins in ein nicht regenerierbares Abfallprodukt umgesetzt wird, das entsorgt werden muss.

**[0004]** Zvenzdina et al (VINITI 3581-80, Chemical Abstracts Vol 96 (1992) 52409) beschreiben ein Verfahren der Bildung von 1,2-ethynediylbis [bis(1-methylethyl)phosphin] durch eine Reaktion von Dibromoethynylmagnesium mit Di-isopropylchlorophosphin zur Herstellung von Hydroformylierungskatalisatorliganden.

**[0005]** Eine Schrift von M. F. Lappert & T. R. Martin (J. chem. Soc., Dalton Trans., 1982 p 1952) beschreibt die Herstellung verschiedener Metallringverbindungen mittels einer Di-Grignard-Synthese.

**[0006]** Wir sind zu dem Ergebnis gekommen, dass Phosphinliganden der in WO 96/19434 beschriebenen Art auf eine Weise hergestellt werden können, die eine höhere Ausbeute liefern und bei deren Herstellung freundlicherere Stoffe verwendet werden können und weniger Abfallprodukte anfallen als bei dem in WO 96/19434 beschriebenen Verfahren.

**[0007]** Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer Verbindung (I) der allgemeinen Formel  $(R_3-C)_2P-L^1-X-L^2-P-(C-R_3)_2$ , in welcher jedes R eine unabhängige, wahlweise substituierte, angelagerte organische Gruppe darstellt, über welche die Gruppe mit dem tertiären Kohlenstoffatom C verbunden ist;  $L^1, L^2$  stellen unabhängig davon eine Bindungsgruppe dar, die von einer wahlweise substituierten Alkylenkette geringerer Länge gewählt wurde, welche das betreffende Phosphoratom mit der Gruppe X verbindet, wobei X eine brückenbildende Gruppe darstellt, die einen wahlweise substituierten Arylanteil enthält mit dem die Phosphoratome an verfügbaren, benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Schritte:

- Reaktion einer Verbindung (II) der Formel  $A-L^1-X-L^2-A$ , in welcher A ein Halogenatom ist, mit einem Metall M in einem geeigneten Lösemittel zur Bildung einer Zwischenverbindung (III) der Formel  $A-M-L^1-X-L^2-M-A$ ;
- Reaktion der genannten Verbindung (III) mit einer Verbindung (IV) der Formel  $(R_3-C)_2P-A^1$ , in welcher  $A^1$  ein Halogenatom darstellt, welches dasselbe oder ein anderes als A sein kann, zwecks Bildung der genannten Verbindung (I).

**[0008]** Die Verbindung (I) der allgemeinen Formel  $(R_3-C)_2P-L^1-X-L^2-P-(C-R_3)_2$ , kann als eine Komponente einer Katalysatorverbindung dienen. In WO 96/19434 wird insbesondere die Verwendung derartiger Verbindungen als zweizähnige Liganden beschrieben, die, wenn gemeinsam mit Metallen der Gruppe VIII, wie Palladium, eingesetzt, wirkungsvolle Katalysatoren zur Carbonylierung von Olefinen darstellen.

**[0009]** Die angelagerten, wahlweise substituierten organischen Gruppen (R) können unabhängig von einer breiten Auswahl an Komponenten gewählt werden. Bei den angelagerten Gruppen handelt es sich vorzugsweise um substituiertes Alkyl geringerer Kettenlänge, d. h.  $C_{1-8}$ , das verzweigt oder linear sein kann. Bei jeder

R-Gruppe kann es sich um dieselbe oder eine von den anderen abweichenden Gruppe handeln. Symmetrie bei  $(R_3-C)_2P-L^1-X-L^2-P-(C-R_3)_2$  ist vorzuziehen, dass also beide  $(C-R_3)_2$  – Gruppierungen dieselben sind.

**[0010]** Besonders vorzuziehen ist, wenn die organischen R-Gruppen bei ihrer Assoziation mit ihrem entsprechenden Kohlenstoffatom Kompositgruppen bilden, die sterisch mindestens so hindernd sind wie tert-butyl. Sterische oder räumliche Behinderung in diesem Zusammenhang entspricht den Ausführungen auf Seite 14 et seq in der Schrift „Homogeneous Transition Metal Catalyses -A Gentle Art“ von C Masters, herausgegeben von Chapman and Hall, 1981.

**[0011]** Die Bindungsgruppen  $L^1$  und  $L^2$  werden unabhängig von einem wahlweise substituierten Alkyl besonders geringer Kettenlänge gewählt, d. h.  $C_1$  bis  $C_4$ . Methyl als  $L^1$  und  $L^2$  wird besonders bevorzugt.

**[0012]** Bei der brückenbildenden Gruppe X handelt es sich um einen Arylanteil, d. h. eine Phenylgruppe, die wahlweise substituiert sein kann, vorausgesetzt, dass die beiden Phosphoratome mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, d. h. mit der 1. und 2. Stellung der Phenylgruppe. Eine wahlweise Substitution des Arylanteils kann durch andere organische Gruppen, wie z. B. Alkyl, insbesondere  $C_{1-8}$ , Aryl, Alkoxy, Carbalkoxy, Halogen, Nitro, Trihalomethyl und Cyano. Hinzu kommt, dass es sich beim Arylanteil um eine anellierte polycyclische Gruppe wie Naphthalin, Biphenylen oder Inden handeln kann.

**[0013]** Beispiele von Verbindungen (I), die auf vorteilhafte Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden und auf die hier verwiesen werden soll, sind in WO 96/19434 beschrieben. Hierzu gehören: Bis(di-tert-butylphosphino)-o-xylen (auch als 1,2 Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzene bezeichnet), Bis(di-t-neopentylphosphino)-o-xylen und Bis 1,2(di-tert-butylphosphinonaphthalene).

**[0014]** M steht für jedes beliebige geeignete Metall, das bei einer Reaktion mit einem Alkylhalogenid eine polare metallorganische Gruppe bildet. Zu geeigneten Metallen gehören die Metalle der Gruppe II und Gruppe IIB, d. h. Magnesium, Calcium, Quecksilber, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn und Blei. Bevorzugt wird Magnesium. Wird Magnesium verwendet, so handelt es sich um die Verbindung (III), die als Di-Grignard-Verbindung bezeichnet wird. Das Magnesium kann in beliebiger Form vorliegen, wie z. B. in Form von Drehspänen, sonstigen Spänen, Granulat, Bandform usw. vorzugsweise jedoch in Form von Magnesiumpulver.

**[0015]** Die Beschaffenheit der Verbindung (II) hängt von der erforderlichen Beschaffenheit der Produktverbindung (I) ab. Wenn  $L^1$  und  $L^2$  Methylengruppen und X eine nichtsubstituierte Phenylgruppe darstellen, so wird als Ausgangsmaterial  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-o-xylen bevorzugt. A ist ein Halogenatom. Das bevorzugte Halogen ist Chlor, obwohl andere Halogene, wie z. B. Brom effektiv sein können.

**[0016]** Wir kamen zu dem Schluss, dass es von Vorteil ist, die Verbindung (II) allmählich dem Metall zuzugeben, d. h. tropfenweise oder mit Hilfe einer anderen Methode der langsamen Dosierung, wie z. B. mittels einer regelbaren Pumpe.

**[0017]** Die Bildung von Di-Grignard-Verbindungen wie z. B. o- $C_6H_4(CH_2MgCl)_2$  wird von M. F. Lappert et al in J. Chem Soc. Dalton Trans (1982) Seite 1959 beschrieben. Die Schrift befasst sich mit der Herstellung von Metallringverbindungen mittels einer Di-Grignard-Reaktion, doch die praktische Herstellung von Di-Grignard-Verbindungen ist gut beschrieben und könnte für die Herstellung der Verbindung (III) dieser Erfindung nützlich sein. Hält man sich an die Lehre dieser Schrift, auf die hier Bezug genommen wird, kann die Ergiebigkeit der Di-Grignard-Verbindung erhöht werden, wenn THF als Lösemittel verwendet wird und wenn die Konzentration der Verbindung (II) und damit einer sich daraus ergebenden Di-Grignard-Verbindung (III) im Lösemittel relativ niedrig ist, d. h. geringer als 0,1 Mol/l, vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 0,075 Mol/l.

**[0018]** Die Beschaffenheit der Phosphinverbindung (IV) hängt von der vorzubereitenden Produktverbindung ab. Die angelagerten, wahlweise substituierten organischen Gruppen R können unabhängig von einer breiten Auswahl an Komponenten gewählt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den angelagerten Gruppen um wahlweise substituierte Alkyle geringerer Kettenlänge, d. h.  $C_{1-8}$ , die verzweigt oder linear sein können. Bei jeder R-Gruppe kann es sich um dieselbe oder eine von den anderen abweichenden Gruppe handeln. Symmetrie bei  $(R_3-C)_2P-L^1-X-L^2-P-(C-R_3)_2$  ist vorzuziehen, dass also beide  $(C-R_3)_2$  – Gruppierungen dieselben sind. Bei A<sup>1</sup> sollte es sich nach Möglichkeit um ein Chlor-, Brom- oder Iodatom handeln. Wenn es sich z. B. bei jeder R-Gruppe um eine Methylgruppe handelt, d. h. wenn  $(C-R_3)_2$  t-butyl ist, so kann die Phosphinverbindung (IV) Di t-butylchlorophosphin sein. Die Verbindung (IV) kann durch Synthese hergestellt werden z. B. mittels einer Grignard-Reaktion bei der  $(R_3-C)MgCl$  mit  $PCl_3$  zur Reaktion gebracht wird, oder durch andere fachübliche synthetische Methoden. Einige geeignete Substanzen dürften auch im Handel erhältlich sein.

**[0019]** Die Phosphinverbindung (IV) kann in Mengen der Verbindung (III) hinzugefügt werden, die über dem erforderlichen stöchiometrischen Betrag liegen. Vorzugsweise sollte das Verhältnis von Verbindung (IV) zu Verbindung (III) mindestens 2 : 1 betragen, obwohl mit einem größeren Verhältnis von z. B. mindestens 4 : 1 schnellere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden können. Der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein höheres Verhältnis muss allerdings die Wirtschaftlichkeit entgegenhalten werden, die sich nach dem Verbrauch von mehr Phosphinverbindung bemisst. Gewöhnlich liegt das Verhältnis von Verbindung (IV) zu Verbindung (III) unter 20 : 1, nach Möglichkeit unter 10 : 1.

**[0020]** Das benutzte Lösemittel darf keine Komponenten enthalten, die mit der Zwischenverbindung reagieren. Derartig geeignete Lösemittel sind dem Fachmann geläufig. Zu den bevorzugten Lösemittel gehören trockene etherische Lösemittel wie Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Dimethoxyethan. Bevorzugt wird THF als Lösemittel. Die Bildung einer Di-Grignard-Verbindung muss unter trockenen Bedingungen erfolgen, da Wasser mit der Grignard-Verbindung reagiert und in einer Nebenreaktion  $H-L^1-X-L^2-H$  erzeugt.

**[0021]** Der Reaktion zwischen Verbindung (III) und Verbindung (IV) kann Wärme zugeführt werden, so dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit, falls erforderlich, beschleunigt. Ist die Reaktion jedoch besonders schnell, lässt sie sich wahrscheinlich ohne zusätzliche Erwärmung oder mit Kühlung leichter kontrollieren. Eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit auf diese Weise dürfte dazu beitragen, Nebenreaktionen in bestimmten Systemen einzudämmen. So haben wir z. B. festgestellt, dass wenn Verbindung (IV) ein Chlorophosphin ist, die Reaktion leicht zu kontrollieren und eine zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden kann, wenn leicht erhitzt wird, d. h. die Reaktion erfolgt bei einer Temperatur von etwa 50°C. Wenn dagegen das entsprechende Bromophosphin statt dem Chlorophosphin benutzt wird, kann die Reaktion schon bei Raumtemperatur sehr schnell sein, so dass keine zusätzliche Wärmezufuhr erforderlich ist, sondern eine Kühlung des Reaktionsgemisches von Vorteil sein dürfte.

**[0022]** Verbindung (I) kann vom Reaktionsgemisch isoliert werden, indem das überflüssige Lösemittel und überflüssige Reaktionspartner, sofern vorhanden, durch Destillation entfernt werden, möglichst unter Vakuum und die Produktverbindung in ein Lösemittel, wie z. B. Hexan, Methanol (nach Möglichkeit heiss) extrahiert wird, von welchem es ausgefällt oder wieder auskristallisiert werden kann. Andere Techniken und Reagenzien, die Fachleuten der organischen Chemie zur Isolierung des Produkts zur Verfügung stehen, dürften sich als geeignet erweisen.

**[0023]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels näher beschrieben.

#### Beispiel 1 Herstellung der Verbindung (III)

**[0024]** 1,35 g (55 mmol) Magnesiumpulver wurde aktiviert durch 30 Minuten langes Erhitzen auf 90°C unter Vakuum und anschließendes Kühlen und Rühren mit einem Iod-Monokristall in etwa 40 ml THF, das zuvor unter N<sub>2</sub> in Gegenwart von Natrium destilliert wurde bis die Iodfärbung entfernt war. Die Magnesiumiodidlösung wurde abgefiltert und das Metall in etwa 40 ml destilliertem THF erneut suspendiert. Es wurden 2,42 g (13,8 mmol) sublimiertes  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-ortho-xylen als eine Lösung in THF (140 ml) über einen Zeitraum von 3–4 Stunden zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die sich ergebende Di-Grignard-Lösung wurde gefiltert und mit 2 ml entgastem Wasser gelöscht zur Herstellung von Orthoxylen. Das davon resultierende Orthoxylen wurde dann mittels Gaschromatographie analysiert und mit im Labor zubereiteten Standardlösungen verglichen, um die Ausbeute zu ermitteln. Sie wurde auf 91% geschätzt und basierte auf  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-ortho-xylen als Ausgangsmaterial und bestätigte, dass die Reaktion eine hohe Ausbeute der Di-Grignard-Verbindung ergibt.

#### Beispiel 2

**[0025]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-ortho-xylen statt der Dichloro-Verbindung von Beispiel 1 verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 15%. Die geringere Ausbeute im Vergleich zu Beispiel 1 beruht wahrscheinlich auf der erhöhten Reaktivität des Bromids Di-Grignard, was eine rasche Kopplung der Grignard-Moleküle fördert.

#### Beispiel 3 Herstellung von Verbindung (I)

**[0026]** Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde eine Di-Grignard-Verbindung aus  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-ortho-xylen und Magnesiumpulver hergestellt. Die Ausbeute von Di-Grignard wurde durch Gaschromatographieanalyse einer wassergelöschten Probe des gefilterten Reaktionsgemisches bestimmt und betrug 94%. Die sich ergebende

gefilterte Di-Grignard-Verbindung wurde „funktionalisiert“, indem Di-Grignard tropfenweise einer kräftig gerührten THF-Lösung mit zweifachem Überschuss an Di-tert-butylchlorophosphin (wie von Aldrich geliefert) zugegeben wurde, die nach Abschluss der Zugabe 8 Stunden lang refluxiert wurde. Die Ausbeute von Bis(di-tert-butylphosphino)-o-xylen wurde mittels  $^{31}\text{P}$  Kernspinresonanz ermittelt und betrug 55% auf der Basis des vorhandenen Di-Grignard-Reaktionspartners. Eine Reihe weiterer nicht identifizierter phosphorhaltiger Verbindungen befanden sich ebenfalls im Reaktionsgemisch.

#### Beispiel 4 Variation des Verhältnisses Verbindung (IV): Verbindung (III)

**[0027]** 6,73 g (0,277 Mol) Magnesiumpulver wurden mit einem Iod-Monokristall in 125 ml destilliertem THF aktiviert. 12,11 g (0,069 Mol)  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-ortho-xylen in 875 ml destilliertem THF wurde tropfenweise dem Magnesiumgemisch über eine Dauer von 4 Stunden mittels einer Gilson-Pumpe zugegeben, mit der die Zugabe dosiert wurde. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt. Die sich ergebende Di-Grignard-Lösung wurde gefiltert und eine kleine Probe mit Wasser gelöscht, um die Ausbeute an Orthoxylen mittels Gaschromatographieanalyse zu bestimmen. Danach wurde die Di-Grignard-Verbindung dem Di-t-butylchlorophosphin in unterschiedlichen Verhältnissen zugegeben, wie in Tabelle 1 aufgeführt, und bis zu etwa 24 Stunden bei einer Temperatur von 50°C gerührt. Das Ende der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$  Kernspinresonanz ermittelt, um die Bildung des Produkts zu überwachen. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt und die sich ergebende wachsartige Substanz von heißem Methanol wieder auskristallisiert. Die Ausbeute wurde nach Di-Grignard berechnet und ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	2:1 Phosphin : Di-Grignard	4:1 Phosphin : Di-Grignard	8:1 Phosphin : Di-Grignard
Ausbeute von Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)-o- xylen	42,8	55,3	61,8

#### Beispiel 5

**[0028]** Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde eine Di-Grignard-Verbindung aus  $\alpha,\alpha'$ -Dichloro-ortho-xylen und Magnesiumpulver hergestellt und einer Lösung eines Gemisches hinzugefügt, das aus 80 Gewichtsprozenten Di-t-butylbromophosphin und 20 Gewichtsprozenten Di-t-butylchlorophosphin bestand. Die Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$  Kernspinresonanz-Analyse überwacht und aus dem Gemisch Proben entnommen, um die Bildung des Produkts im Verlauf der Zeit zu überwachen. Der Anteil an Bromophosphin im Gemisch reduzierte sich sehr rasch mit der schnellen Bildung des Produkts Bis(di-tert-butylphosphino)-o-xylen) und das Ausmaß an Chlorophosphin sank wesentlich langsamer. Das Bromophosphin reagierte also schneller als das Chlorophosphin bei der Herstellung des gewünschten Produktes. Nach 8 Stunden im Gemisch wurde kein Bromophosphin mehr festgestellt, während noch nach 24 Stunden etwas Chlorophosphin verblieb. Die Ausbeute des Produkts betrug 23% auf der Basis des Di-Grignard-Reaktionspartners.

#### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung (I) der allgemeinen Formel  $(\text{R}_3\text{C})_2\text{P-L}^1\text{-X-L}^2\text{-P-(C-R}_3)_2$ , in welcher jedes R eine unabhängige, wahlweise substituierte, angelagerte organische Gruppe darstellt, über welche die Gruppe mit dem tertiären Kohlenstoffatom C verbunden ist;  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  stellen unabhängig davon eine Bindungsgruppe dar, die von einer wahlweise substituierten  $\text{C}_1\text{-C}_4$  Alkylenkette gewählt wurde, welche das betreffende Phosphoratom mit der Gruppe X verbindet, wobei X eine brückenbildende Gruppe darstellt, die einen wahlweise substituierten Arylanteil enthält mit dem die Phosphoratome an verfügbaren, benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Schritte:

- i) Reaktion einer Verbindung (II) der Formel  $\text{A-L}^1\text{-X-L}^2\text{-A}$ , in welcher A ein Halogenatom ist, mit einem Metall M in einer geeigneten Lösung zur Bildung einer Zwischenverbindung (III) der Formel  $\text{A-M-L}^1\text{-X-L}^2\text{-M-A}$ ;
- ii) Reaktion der genannten Verbindung (III) mit einer Verbindung (IV) der Formel  $(\text{R}_3\text{C})\text{P-A}^1$ , in welcher  $\text{A}^1$  ein Halogenatom darstellt, welches dasselbe oder ein anderes als A sein kann, zwecks Bildung der genannten Verbindung (I).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem M Magnesium ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem A Chlor ist.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei A<sup>1</sup> ein Chlor-, Brom- oder Jodatom ist.
5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei jede R-Gruppe wahlweise substituiertes C<sub>1-8</sub>-Alkyl enthält und jedes R entweder dieselbe oder eine von jeder anderen R-Gruppe abweichende Gruppe darstellt.
6. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei Verbindung (I) Bis(di-tert-butylphosphino)-o-xylen, Bis(di-t-neopentylphosphino)-o-xylen oder Bis 1,2(di-tert-butylphosphino)naphthalin enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen