

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **78100072.4**

51 Int. Cl.²: **C 07 F 9/32, // C 08 G 79/04**

22 Anmeldetag: **01.06.78**

30 Priorität: **11.06.77 DE 2726479**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

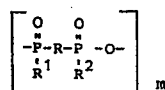
72 Erfinder: **Kleiner, Hans-Jerg, Dr.,**
Altkönigstrasse 11a,
D-6242 Kronberg/Taunus (DE)

72 Erfinder: **Dürsch, Walter, Dr.,**
In der Braubach 4,
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

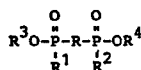
72 Erfinder: **Linke, Fritz, Dr.,**
Im Flemetz 8,
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

54 **Bisphosphinsäureanhydride und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Bisphosphinsäureanhydride der Formel



worin R ein gesättigter offenkettiger oder cyclischer Alkylenrest, ein Arylen- oder Aralkylrest, sowie R¹ und R², welche gleich oder verschieden sein können, gegebenenfalls halogensubst. Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste, und m = ganze Zahlen ≥ 1 , vorzugsweise ≥ 2 , bedeuten. Diese Verbindungen werden erhalten, indem man Bisphosphinsäurederivate der Formel



worin R, R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie oben haben, und R³ und R⁴, welche gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, einwertige Kationen, die Ammoniumgruppe oder gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppen bedeuten, mit anorganischen Säurechloriden und/oder Phosgen und/oder Oxalylchlorid oder mit den entsprechenden Bromverbindungen im Molverhältnis von etwa 1 : 1 bei Temperaturen zwischen ca. Raumtemp. und 250°C, vorzugsweise zwischen ca. 100 und 200°C gegebenenfalls in

Gegenwart inerten Lösungsmittel umgesetzt. Diese Produkte eignen sich für eine flammhemmende Ausrüstung von Textilmaterial.

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 121.

Dr. Ot

Bisphosphinsäureanhydride und Verfahren zu ihrer Herstellung

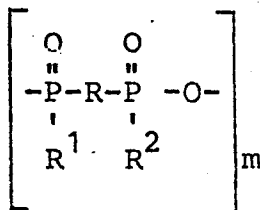
Alkanphosphinsäureanhydride der Formel $R'R''P(O)-O-P(O)R'R''$, in der R' und R'' Alkyl, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten, sind bereits bekannt. Sie können z.B. durch Umsetzung von Alkanphosphinsäuren oder Alkanphosphinsäureestern mit

5 Phosgen gewonnen werden (DT-OS 21 29 583).

In dem Bestreben, diese Umsetzung auch auf die Herstellung anderer Phosphinsäureanhydride auszudehnen, wurde nun gefunden, daß sich auch Bisphosphinsäureanhydride durch Um-

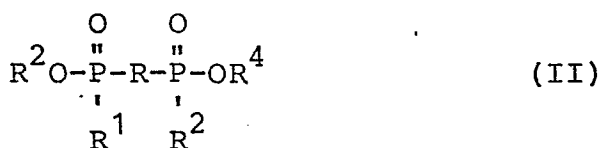
10 setzung der freien Bisphosphinsäuren, von deren Salzen und/oder Estern mit anorganischen Säurechloriden, Phosgen oder Oxalylchlorid in ausgezeichneter Weise darstellen lassen.

15 Erfindungsgegenstand ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Bisphosphinsäureanhydriden der Formel

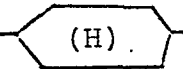


(I)

worin R = gesättigter offenkettiger oder cyclischer Alkylrest, ein Arylen- oder Aralkylenrest, sowie R^1 und R^2 , welche gleich oder verschieden sein können, gegebenenfalls halogensubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste und m ganze Zahlen ≥ 1 , vorzugsweise ≥ 2 , bedeutet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Bisphosphinsäurederivate der Formel



worin R, R^1 und R^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, und R^3 und R^4 , welche gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, einwertige Kationen, die Ammoniumgruppe oder gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppen bedeuten, mit anorganischen Säurechloriden und/oder mit Phosgen und/oder mit Oxalylchlorid und/oder mit den entsprechenden Bromverbindungen im Molverhältnis von 1:1 bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (ca. 20°C) und 250°C, vorzugsweise zwischen ca. 100 und 200°C, gegebenenfalls in Gegenwart inerter Lösungsmittel, umgesetzt.

Als gesättigte offenkettige oder cyclische Alkylreste R in den Formeln I und II kommen alle möglichen verzweigten und unverzweigten sowie cyclischen Alkylenreste wie zum Beispiel $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $(-\text{CH}_2-)_3$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,  etc.

in Frage; bevorzugt sind gesättigte offenkettige verzweigte oder unverzweigte Alkylenreste mit 1 - 10, vorzugsweise mit 1 - 6 C-Atomen, wovon die unverzweigten Alkylenreste wiederum besonders bevorzugt sind.

Als Arylenreste R seien etwa der Phenylen- und der Naphthylenrest genannt, wovon der p-Phenylenrest bevorzugt ist. Aralkylenreste R sind etwa der Tolylenrest, der Xylylen-

rest etc. wovon der p-Xylylenrest den bevorzugten Rest darstellt.

Selbstverständlich können alle als R infrage kommenden Reste noch reaktionsinerte Substituenten wie zum Beispiel

5 Halogensubstituenten tragen.

Als gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylreste R^1 und R^2 , welche gleich oder verschieden sein können, sind in beispielhafter Weise zu nennen:

10 CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_4H_9$, $n-C_{10}H_{21}$, CH_2Cl , C_2H_4Br etc., bevorzugt sind (unsubstituierte) Alkylgruppen mit 1 bis 4, insbesondere 1 - 2 C-Atomen.

Als Aryl- und Aralkylreste R^1 und R^2 kommen etwa der Phenyl-, der Naphthyl-, der Benzylrest etc. infrage.

15 In den Verbindungen I und II sind die Reste R^1 und R^2 vorzugsweise gleich,

m bedeutet in Formel I ganze Zahlen von mindestens gleich 1, vorzugsweise mindestens gleich 2.

Als einwertige Kationen für die Reste R^3 und R^4 in Formel II sind in erster Linie die Alkaliionen, vor allem Na- und
20 K-Ionen zu nennen; wenn R^3 und R^4 gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppen sind, kommen in erster Linie Alkylgruppen mit 1 - 5 C-Atomen infrage, welche noch durch Halogen- insbesondere durch Chlor-, vorzugsweise 1 - 3mal substituiert sein können. R^3 und R^4 sind vorzugsweise
25 gleich.

Als Bisphosphinsäurederivate der Formel II, welche als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden, seien in beispielhafter Weise genannt:

30 Methan-bis-methylphosphinsäuremethylester, Methan-bis-methylphosphinsäureäthylester, Methan-bis-methylphosphinsäureisopropylester, Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäurebutylester), Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäureamylester), Äthan-1,2-bis-(äthylphosphinsäureäthylester), Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäure-2-chloräthylester), Äthan-1,2-bis-(butylphosphinsäuremethylester), Butan-1,4-bis-(methylphosphinsäurebutylester), Hexan-1,6-bis-(methylphosphinsäurebutylester), Dekan-1,10-bis-(methylphosphinsäure-

isobutylester), Butan-1,4-bis-(methylphosphinsäure)-mono-butylester, Methan-bis-(methylphosphinsäure), Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäure), Propan-1,3-bis-(methylphosphinsäure), Butan-1,4-bis-(äthylphosphinsäure), Hexan-1,6-bis-(methylphosphinsäure), Dekan-1,10-bis-(methylphosphinsäure), Cyclohexan-1,4-bis-(methylphosphinsäure), p-Phenylen-bis-(äthylphosphinsäure), p-Xylylen-bis-(chlormethylphosphinsäure), die Natrium-, Kalium, Ammoniumsalze der genannten Säuren. Diese Verbindungen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden; z.B. sind die Äthan-1,2-bis-(alkylphosphinsäurealkylester) technisch leicht herstellbar nach dem Verfahren der DT-OS 23 02 523. Aus diesen und analogen Estern können die entsprechenden Säuren hergestellt werden, vorzugsweise nach den Verfahren der DT-PSen 24 41 783 und 24 41 878. Die als Umsetzungskomponenten verwendeten anorganischen Säurechloride sind bevorzugt Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid. Diese Säurechloride sowie auch das Phosgen und das Oxalylchlorid können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Es ist auch möglich, anstelle der Säurechloride die entsprechenden Bromverbindungen - also Thionylbromid, Phosphorpentabromid, COBr_2 , Oxalylbromid etc. einzusetzen. Bevorzugtes Säurechlorid ist Phosgen.

Die Reaktionspartner können an sich in beliebiger Reihenfolge der Reaktion zugeführt werden. In der Regel ist es zweckmäßig, die Bisphosphinsäurederivate II vorzulegen und die Säurechloride oder -bromide zuzuführen. Die Umsetzung der Bisphosphinsäuresalze muß in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln erfolgen, wovon Chlorkohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Chloroform, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol etc. bevorzugt sind.

Die Umsetzung der freien Bisphosphinsäuren und der Bisphosphinsäureester bedarf an sich keiner Lösungsmittel. Ihr Einsatz kann jedoch aus technischen Gründen zweckmäßig sein.

Die Umsetzung verläuft derart, daß Bisphosphinsäurederivate II und Säurehalogenid im Molverhältnis von etwa 1:1 ein-

gesetzt werden, wobei geringe Überschüsse an Säurehalogenid nicht kritisch sind, da sie zu einer vollständigen Umsetzung beitragen.

5 Größere Überschüsse sind nicht zweckmäßig, da sich die gebildeten Bisphosphinsäureanhydride I mit überschüssigem Säurehalogenid weiter zu den Bisphosphinsäurehalogeniden umsetzen. Werden solche Halogenide als Nebenprodukte gebildet, so können sie durch Zugabe von berechneten Mengen von Wasser wieder zu den Bisphosphinsäureanhydriden I hydrolysiert werden.

10 Die Umsetzungen verlaufen im Prinzip bereits bei Raumtemperatur häufig ist es jedoch vorteilhaft, bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 200°C, zu arbeiten. Beim Einsatz der Bisphosphinsäurealkylester etwa bei Raumtemperatur erhält man als Nebenprodukte die entsprechenden Alkylhalogenide. Kurzket-

15 tige Alkylhalogenide entweichen gasförmig und sind ohne Einfluß auf das Reaktionsgut. Längerkettige Alkylhalogenide wie zum Beispiel Butylchlorid können die gebildeten Anhydride jedoch zur Ausfällung bringen, so daß durch die

20 erfolgende Phasentrennung der Reaktionsablauf gestört wird. Deshalb ist in einem derartigen Fall das Arbeiten bei höheren Temperaturen, bei denen die gebildeten höheren Alkylhalogenide abdestillieren, von Vorteil. Wird auf das

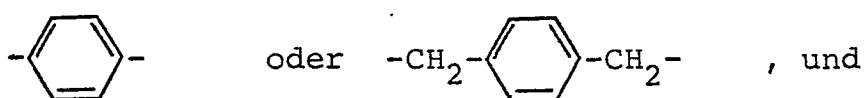
25 Arbeiten in Lösungsmitteln verzichtet, muß spätestens gegen Ende der Reaktion eine Reaktionstemperatur gewählt werden, die oberhalb des Erstarrungspunktes des Endproduktes liegt.

Nach beendeter Umsetzung erhält man durch an sich bekannte

30 Maßnahmen zum Abtrennen von in dem Reaktionsgut gegebenenfalls verbliebenen Lösungsmittel und/oder Nebenprodukten wie durch Ausblasen mit inertem Gas (zum Beispiel Stickstoff), Destillieren - gegebenenfalls Andestillieren - im Vakuum die Endprodukte in weitgehend reiner Form. Die Aus-

35 beuten sind praktisch quantitativ. Da eine Reinigung der Endprodukte nur schwierig durchführbar ist, sollten reine Ausgangsprodukte zum Einsatz gelangen.

Die so erhaltenen Anhydride liegen im allgemeinen als lineare Polymere vor, deren Polymerisationsgrad - in der Formel I mit m bezeichnet - unbekannt ist. Die Endgruppe der Polymerkette sind dabei wohl durch Wasserstoff bzw. Hydroxyl abgeschlossen. In Einzelfällen können auch ringförmige Verbindungen vorliegen. Insbesondere die Bisphosphinsäureanhydride der Formel I, bei welchen R = gesättigter, offenkettiger, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 - 10, vorzugsweise 1 - 6 C-Atomen,



R^1 und R^2 = gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 - 4, vorzugsweise mit 1 - 2 C-Atomen

15 sind neue und wertvolle Verbindungen, welche - ebenso wie die vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren - Erfindungsgegenstand sind. Die bevorzugten Verbindungen sind diejenigen, bei welchen in Formel I

20 R = gesättigter unverzweigter Alkylrest mit 1 - 10, vorzugsweise mit 1 - 6 C-Atomen und $R^1 = R^2$.

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen finden Verwendung als Comonomere bei der Herstellung von Kunststoffen, wie zum Beispiel von Polymerisaten, Polykondensaten oder Polyadditionsprodukten; besonders erwähnenswert sind - insbesondere lineare - Polyester wie diejenigen der Terephthalsäure, denen sie gute flammwidrige Eigenschaften, aber auch eine verbesserte Anfärbbarkeit verleihen (siehe DT-PS 22 36 037). Insbesondere kommen die neuen Verbindungen aber infrage als Zwischenprodukte zur Herstellung von Mitteln zur Flammhemmung von Fasermaterial (siehe deutsche Patentanmeldung P 27 26 478.4).

35 Die folgenden Beispiele sollen der weiteren Erläuterung der Erfindung dienen, ohne diese zu beschränken.

Beispiel 1:

- 211 g Methan-bis-(methylphosphinsäureisopropylester) werden auf 100°C erhitzt. Dann werden innerhalb von 3 Stunden ca. 100 g Phosgen unter lebhaftem Rühren eingegast, wobei die Innentemperatur bis auf 190°C gesteigert wird. Gleichzeitig destilliert das gebildete Isopropylchlorid ab. Nach Beendigung der Reaktion wird 2 Stunden Stickstoff bei 190°C durch das Reaktionsgut geleitet. Reste flüchtiger Bestandteile werden dann im Wasserstrahlvakuum während einer Stunde bei 190°C abgezogen. Man erhält 127 g Methan-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von etwa 150°C. Das Produkt ist unlöslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt 100 % d.Th..

15

Beispiel 2:

- 300 g Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäureisobutylester) werden auf 160°C erhitzt. Nun wird während 3 Stunden Phosgen unter lebhaftem Rühren durchgeleitet. Im Zuge der Reaktion destilliert gebildetes Isobutylchlorid ab. Nach beendeter Reaktion wird bei 170°C während 6 Stunden Stickstoff durchgeblasen. Man erhält 169 g Äthan-1,2-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von etwa 115°C - 120°C. Das Produkt ist löslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt 100 % d.Th..
- Im ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-T60-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 60 MHz in CDCl₃ als Lösungsmittel mit der Bezugssubstanz Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard, wurden folgende Signale festgestellt:
- CH₃: 1,9 ppm (J_{PH} = 15 Hz)
CH₂: 1,5-3 ppm

35

Beispiel 3a:

580 g Methanphosphonigsäure-n-butylester werden unter Stickstoff auf 165°C erhitzt. Dann wird unter lebhaftem Rühren während 2 Stunden ein Gemisch von 175 g Hexadien-1,5 und 3 g Di-tert.-butylperoxid eingetropft und 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wird bei 5 Torr bis zu einer Innentemperatur von 170°C andestilliert. Es verbleiben 655 g Hexan-1,6-bis-(methylphosphinsäure-n-butylester). Das entspricht einer Ausbeute von 87 % d.Th..

Beispiel 3b:

701 g Hexan-1,6-bis-(methylphosphinsäure-n-butylester) werden auf 130°C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren innerhalb von 5 Stunden 220 g Phosgen eingegast und danach 2 Stunden Stickstoff durchgeblasen. Dabei destilliert n-Butylchlorid ab. Anschließend wird auf 180°C erhitzt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur im Wasserstrahlvakuum gehalten.

Es verbleiben 442 g Hexan-1,6-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von etwa 55° - 60°C. Das Produkt ist löslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt ca. 100 % d.Th..

In ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-T60-Spektrometer bei einer Naßfrequenz von 60 MHz in CDCl₃ als Lösungsmittel mit der Bezugssubstanz TMS als internem Standard, wurden folgende Signale festgestellt:

CH₃: 1,9 ppm ($J_{PH} = 15$ Hz)

CH₂: 1 - 3 ppm

Beispiel 4:

394 g Dekan-1,10-bis-(methylphosphinsäure) werden auf 130°C bis 140°C erhitzt. Nun werden innerhalb von 4 Stunden 150 g Phosgen eingeleitet. Anschließend wird auf 180°C erhitzt und während 6 Stunden ein Wasserstrahlvakuum angelegt.

Es verbleiben 370 g Dekan-1,10-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von etwa 20° - 25°C. Das Produkt ist löslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt 100 % d.Th..

Im ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-T60-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 60 MHz in CDCl_3 als Lösungsmittel mit der Bezugssubstanz TMS als internem Standard, wurden folgende Signale festgestellt:

CH_3 : nicht bestimmbar
 CH_2 : 1 - 3 ppm

Beispiel 5:

39 g p-Phenylen-bis-(methylphosphinsäureäthylester) werden auf 180°C erhitzt und unter Rühren langsam Phosgen eingeleitet. Im Verlaufe von 1,5 Stunden wird die Temperatur auf 230°C gesteigert. Anschließend wird bei dieser Stickstoff durchgeleitet. Es verbleiben 29 g p-Phenylen-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von etwa 190 - 200°C. Das Produkt ist löslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt 100 % d.Th.

Im ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-T60-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 60 MHz in CDCl_3 als Lösungsmittel mit der Bezugssubstanz TMS als internem

Standard, wurden folgende Signale festgestellt:

CH_3 : 1,85 ppm und 2,1 ppm ($^2J_{\text{PH}}$: 14 - 14 Hz)

5 arom.: 7,5 - 8,5 ppm

Beispiel 6:

10 44 g p-Xylylen-bis-(methylphosphinsäure) werden auf 240°C erhitzt und unter Rühren langsam Phosgen eingeleitet. Im Verlaufe von 1,5 Stunden wird die Temperatur auf 210°C gesenkt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Stickstoff durchgeleitet. Es verbleiben 41 g p-Xylylen-bis-(methylphosphinsäure)-anhydrid mit einem Erstarrungspunkt von
15 etwa 165 - 175°C.

Das Produkt ist löslich in Chloroform. Die Ausbeute beträgt 100 % d.Th..

Im ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-T60-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 60 MHz in CDCl_3 als Lösungsmittel mit der Bezugssubstanz TMS als internem Standard,
20 wurden folgende Signale festgestellt:

CH_3 : 1,25 - 2,25 ppm

25 CH_2 : 2,9 - 4 ppm

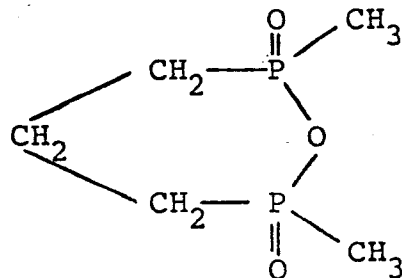
arom. : 6,8 - 7,5 ppm

Beispiel 7:

30 200 g Propan-1,3-dimethylphosphinsäure werden auf 170°C erhitzt und unter Rühren werden langsam die für die Umsetzung erforderliche Mengen Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird im Wasserstrahlvakuum bei
35 140°C der im Reaktionsansatz befindliche Chlorwasserstoff entfernt. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 175 g

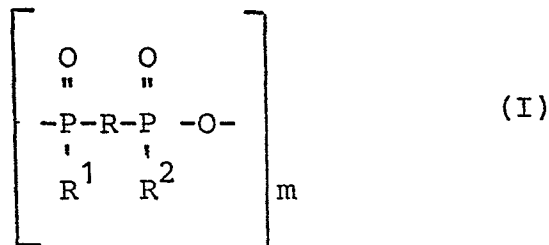
Propan-1,3-dimethyl-phosphonsäureanhydrid der unten angegebenen Formel, Fp. 122-130°C, Kp₀₃ : 163°. Das entspricht einer Ausbeute von 96 % d.Th..

5



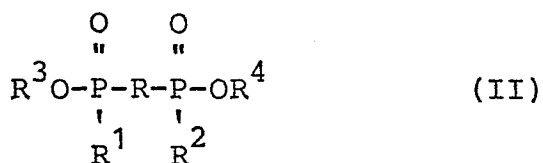
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Bisphosphinsäureanhydriden der Formel



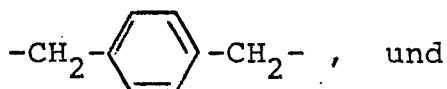
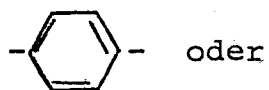
worin R = gesättigter offenkettiger oder cyclischer Alkylrest, ein Arylen- oder Aralkylenrest, sowie R^1 und R^2 , welche gleich oder verschieden sein können, = gegebenenfalls halogensubst. Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste, und

m = ganze Zahlen = 1, vorzugsweise = 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisphosphinsäurederivate der Formel



worin R, R^1 und R^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, und R^3 und R^4 , welche gleich oder verschieden sein können, = H, einwertige Kationen, die Ammoniumgruppe oder gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppen mit anorganischen Säurechloriden und/oder Phosgen und/oder Oxalylchlorid oder mit den entsprechenden Bromverbindungen im Molverhältnis von etwa 1 : 1 bei Temperaturen zwischen ca. Raumtemp. und 250°C, vorzugsweise zwischen ca. 100 und 200°C gegebenenfalls in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisphosphinsäureanhydride der Formel I mit R = gesättigter offenkettiger, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 - 10, vorzugsweise mit 1 - 6 C-Atomen;



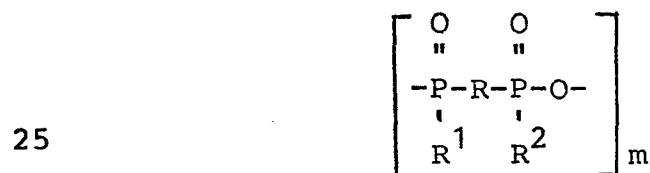
5 R^1 und R^2 = gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 - 4, vorzugsweise 1 - 2 C-Atomen, herstellt.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisphosphinsäureanhydride der Formel I mit R = gesättigter unverzweigter Alkylenrest mit 1 - 10, vorzugsweise mit 1 - 6 C-Atomen und $R^1 = R^2$, herstellt.

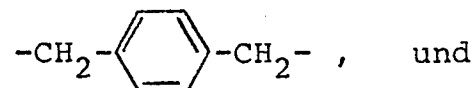
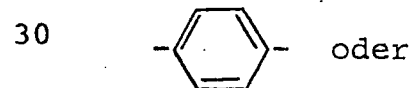
15 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphosphinsäurederivate der Formel II mit Phosgen umgesetzt werden.

20 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als inerte Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

6. Bisphosphinsäureanhydride der Formel



worin R = gesättigter offenkettiger, verzweigter oder unverzweigter Alkylenrest mit 1 - 10, vorzugsweise 1 - 6 C-Atomen,



35 R^1 und R^2 = gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 - 4, vorzugsweise mit 1 - 2 C-Atomen.

7. Bisphosphinsäureanhydride nach Anspruch 5, bei denen in

der Formel R = gesättigter, unverzweigter Alkylrest
mit 1 - 10, vorzugsweise mit 1 - 6 C-Atomen, und $R^1 =$
 R^2 .

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Ansprüche	
<p>FR - A - 2 264 823 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY)</p> <p>* Seite 3,4 *</p> <p>---</p> <p>DE - A - 2 328 343 (FARBWERKE HOECHST)</p> <p>* Seite 2,3,10 *</p> <p>----</p>	<p>1-7</p> <p>1-5</p>	<p>C 07 F 9/32//</p> <p>C 08 G 79/04</p>
		<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)</p> <p>C 07 F 9/32</p> <p>C 07 F 9/30</p>
		<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>C: mündliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
<p>Ort Den Haag</p>	<p>Abschlußdatum der Recherche 23-08-1978</p>	<p>Prüfer MARANDON</p>