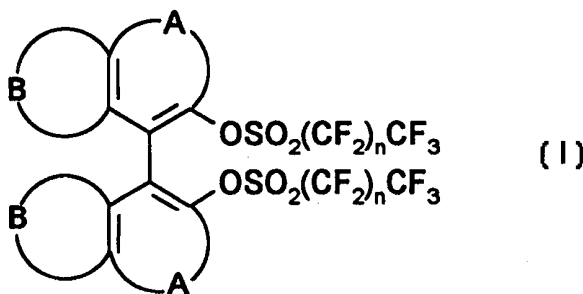


<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>C07C 309/65, C07F 9/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36397</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Juli 1999 (22.07.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/00119 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. Januar 1999 (11.01.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 01 248.9      15. Januar 1998 (15.01.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Ursrainer Ring 25/1, D-72076 Tübingen (DE). DERWENSKUS, Karl-Heinz [DE/DE]; Heinrich-Delp-Strasse 182, D-64287 Darmstadt (DE). MEUDT, Andreas [DE/DE]; An der Herrenwiese 121, D-60529 Frankfurt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

**(54) Title:** PERFLUORO-N-ALKYLSULFONIC ACID DERIVATIVES

**(54) Bezeichnung:** PERFLUOR-N-ALKANSULFONSÄURE-DERIVATE



**(57) Abstract**

The invention relates to novel bis(perfluoro-n-alkyl sulfonates) of formula (I), wherein n means 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and A and B have the meanings given in the claims, and to the use thereof for producing diphosphanes of formula (III), wherein A and B have the meanings given above and R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the meanings given in the claims.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft neue Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel (I), worin n 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 bedeutet und A und B die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung aufweisen, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Diphosphanen der Formel (III), worin A und B die oben angegebene Bedeutung aufweisen und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung aufweisen.

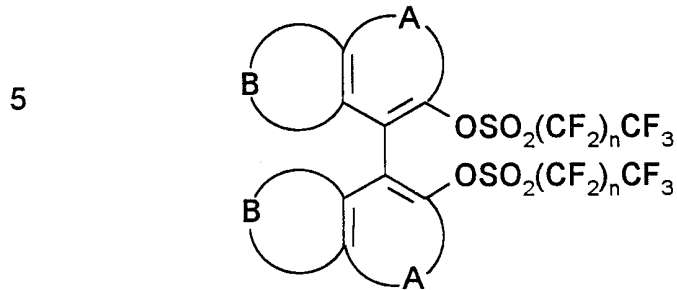
### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidshan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland			<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>ML</b>	Mali	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MN</b>	Mongolei	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MW</b>	Malawi	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>MX</b>	Mexiko		
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PL</b>	Polen		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

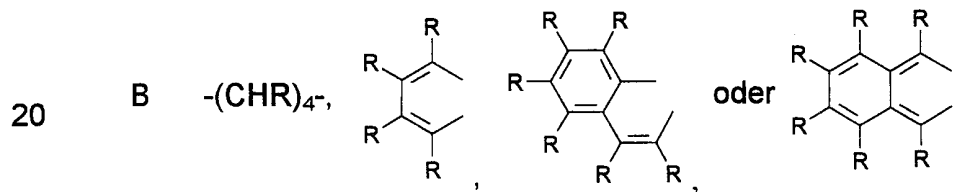
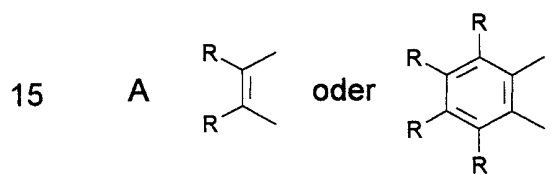
**Perfluor-n-alkansulfonsäure-Derivate**

Die Erfindung betrifft neue Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I:



10 worin

n 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9,



wobei nicht benachbarte Gruppen =CR- durch =N- und ferner -CHR- durch -NR-, -O- oder -S- ersetzt sein können

25 und

30 R Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Halogen, -CN, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach durch Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Halogen oder -CN substituiertes Phenyl, wobei R bei mehrfachem Auftreten dieselbe oder verschiedene Bedeutungen aufweisen kann,

35 bedeuten.

- 2 -

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Bis-(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I und deren Verwendung als Vorstufe für die Herstellung von chiralen Phosphan-Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren.

5 Chirale Phosphan-Liganden, wie z.B. 2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und analoge Phosphane sind als Bestandteil von Übergangsmetallkatalysatoren, die in enantioselektiven Hydrierungen oder CC-Verknüpfungen eingesetzt werden, von großer Bedeutung. Verschiedene Wege zur Herstellung dieser Phosphane sind der Literatur  
10 bekannt. Im allgemeinen wird dabei von den entsprechenden Binaphtholen oder analogen Phenol-Derivaten ausgegangen, deren Hydroxygruppen in Abgangsgruppen überführt werden und anschließend gegen Phosphan-Reste ausgetauscht werden.

15 USP 5,399,771 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von BINAP, das von enantiomerenreinem Binaphthol ausgeht, welches zunächst in das entsprechende Bis(trifluormethansulfonat) überführt wird. Anschließend wird durch Nickel-katalysierte Kopplung mit Diphenylphosphin BINAP erhalten. Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Preis und die im  
20 industriellen Maßstab aufwendige Handhabung des empfindlichen und äußerst aggressiven Trifluormethansulfonsäureanhydrids bei der Herstellung von Binaphtholbis(trifluormethansulfonat). Auch die Verwendung anderer Trifluormethansulfonsäurederivate wie Trifluormethansulfonsäurefluorid oder -chlorid ist durch die hohe Flüchtigkeit der  
25 Verbindungen ( $K_p$   $-20^\circ\text{C}$  bzw.  $K_p$   $32^\circ\text{C}$ ) verfahrenstechnisch aufwendig.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein industriell durchführbares Verfahren bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und einen verfahrenstechnisch einfachen und kostengünstigen  
30 Zugang zu Verbindungen ermöglicht, die sich als Ausgangssubstanzen für die Synthese von chiralen Phosphan-Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren eignen.

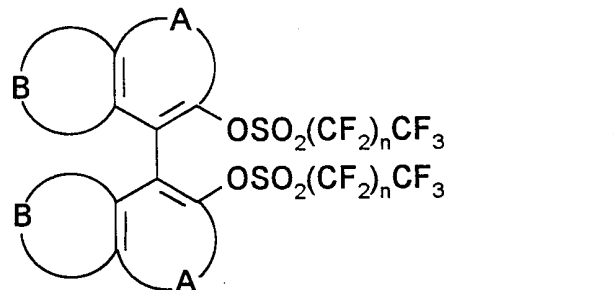
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel  
35 I in einfacher Weise durch Umsetzung der jeweiligen Phenole mit den

- 3 -

entsprechenden Perfluor-n-alkansulfonylfluoriden, -chloriden oder -anhydriden zugänglich sind und durch die Verwendung der Verbindungen der Formel I deutlich verbesserte Ausbeuten bei der Herstellung von Phosphan-Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren erhalten werden.

- 5 Die entsprechenden längerkettigen Perfluoralkansulfonylfluoride, chloride oder anhydride sind preiswert kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren leicht herstellbar (z.B. DE 1912738, DE 42118562).

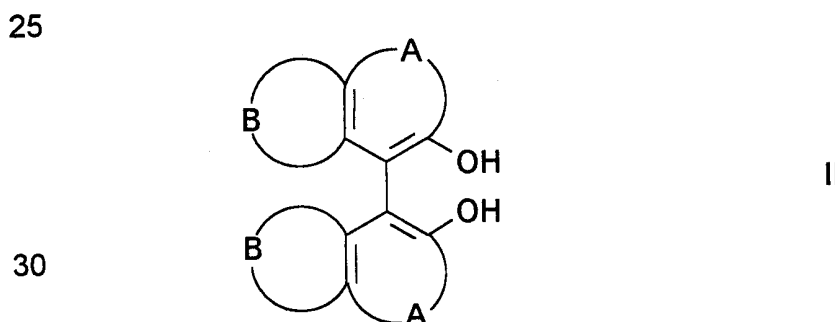
10 Gegenstand der Erfindung sind somit Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I:



worin

- 20 A, B und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II




worin A und B die oben angegebene Bedeutung aufweisen, mit dem entsprechenden Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid in Gegenwart einer Base umsetzt.

35

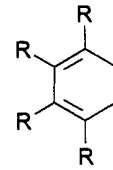
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I aus den Phenolen der Formel II, stellen insbesondere wertvolle Zwischenprodukte zur Synthese von chiralen Katalysatoren dar, wie z.B. 2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und analoger Verbindungen.

5

A bedeutet bevorzugt 

10

B weist vorzugsweise die Bedeutung  $-(CHR_2)_4-$  oder



15

insbesondere  auf.

n bedeutet vorzugsweise 3, 4, 5 oder 7, insbesondere 3 oder 7. Ganz besonders bevorzugt nimmt n den Wert 3 an. R bedeutet bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, F, Br, CN,  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$ , insbesondere  $-CH_3$ ,  $-OCH_3$ , CN oder  $-CF_3$ .

20

Falls R in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein.

25

Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy oder Heptyloxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

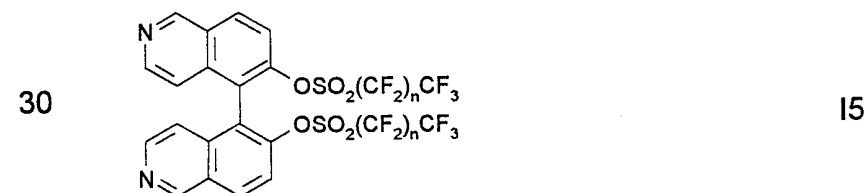
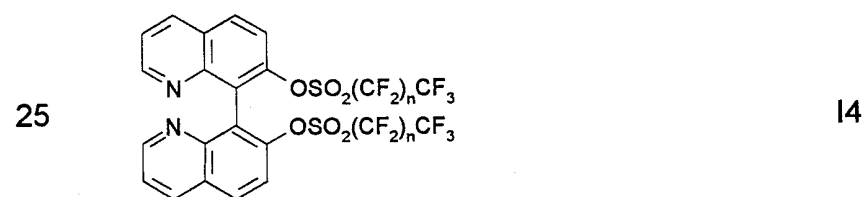
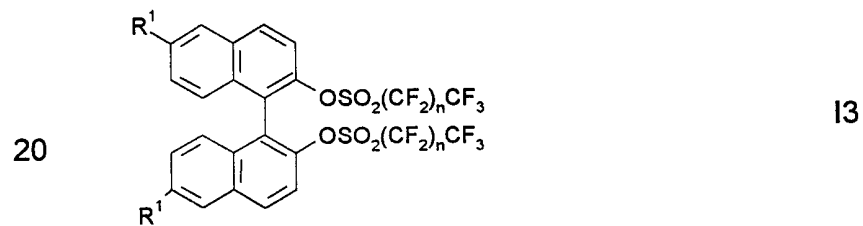
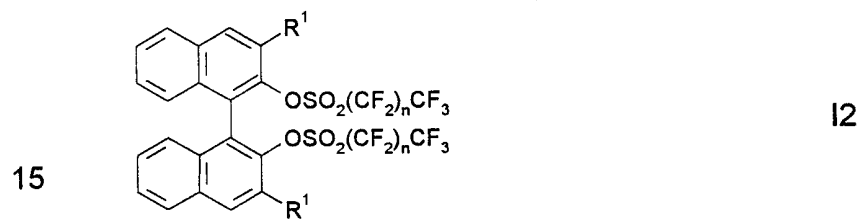
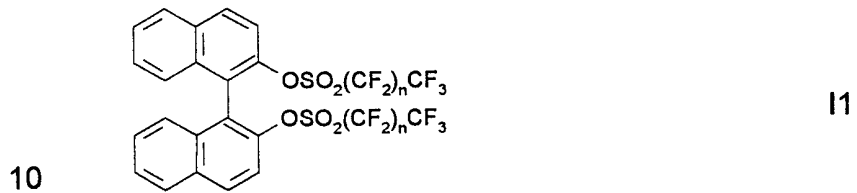
30

Der Rest R kann auch ein optisch aktiver organischer Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sein.

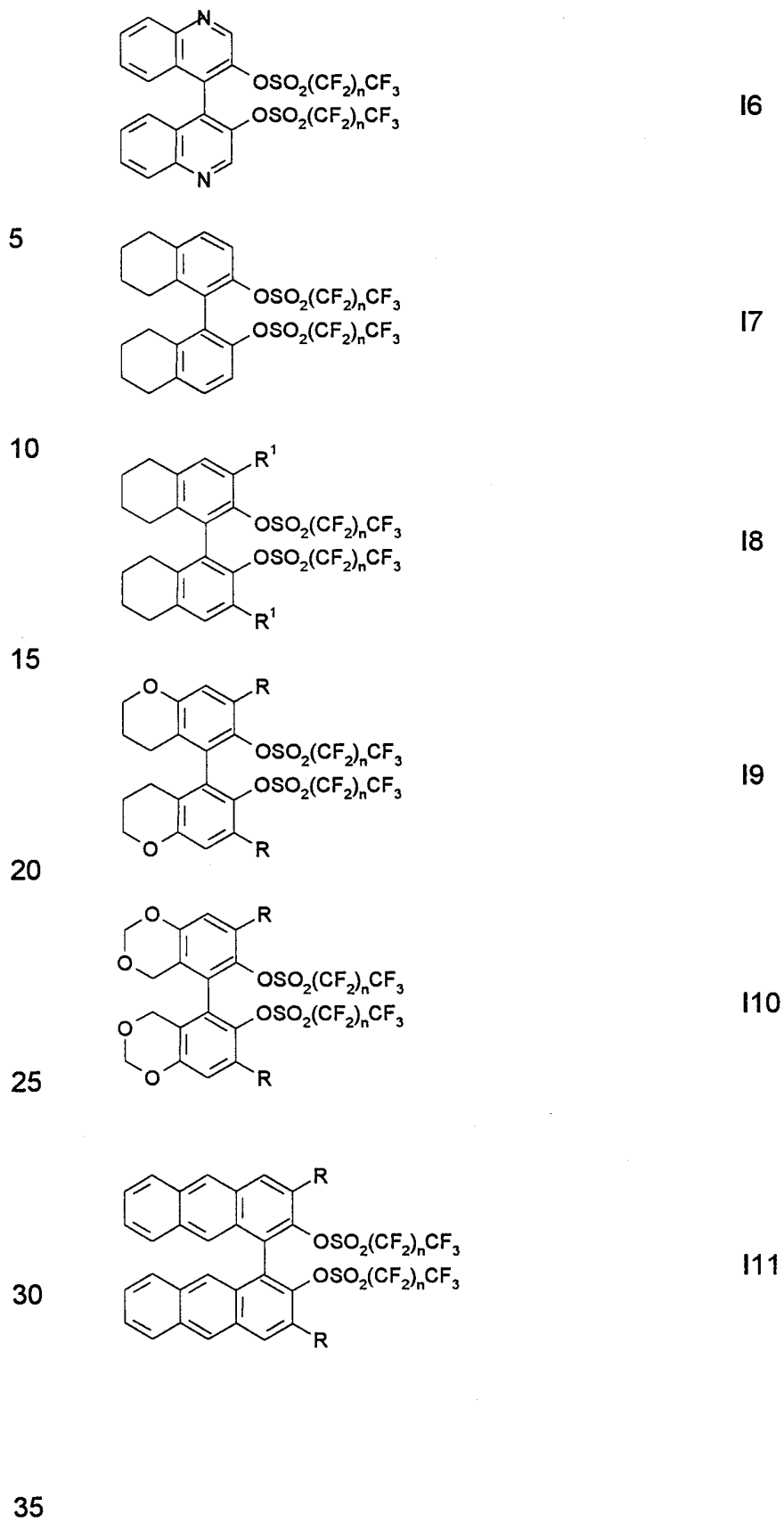
35

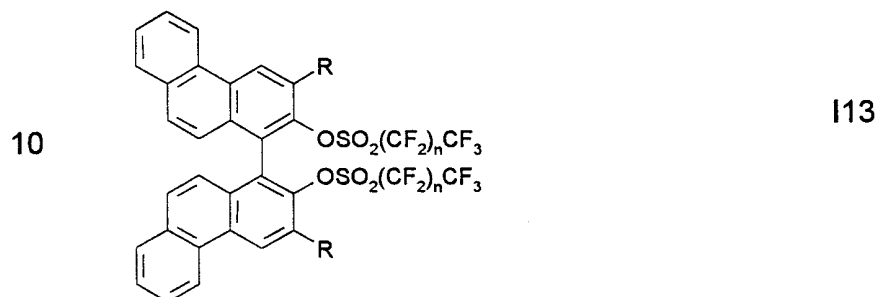
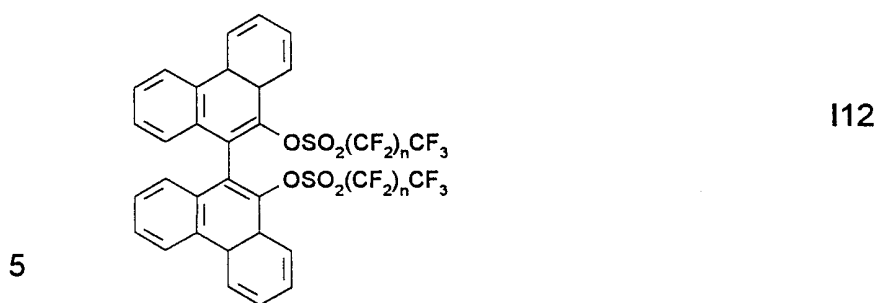
Vor- und nachstehend bedeutet Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom. Insbesondere bevorzugt bedeutet Halogen Fluor oder Brom.

5 Perfluor-n-alkansulfonate der Teilformeln I1-I13 stellen besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar:



35





15 worin R und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen und R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen, F, Br, CF<sub>3</sub> oder CN bedeutet.

Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln I1, I2, I3, I7 und I8.

20 Die Reaktionsdurchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist einfach, wobei man das entsprechende Phenol-Derivat der Formel II bei Temperaturen von -30 °C bis +70°C, vorzugsweise bei -10° - +50 °C, insbesondere bei 0 bis +30 °C

25 bei erhöhtem oder verringertem Druck, vorzugsweise bei normalem Druck mit dem entsprechenden Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid in Gegenwart einer Base zur Reaktion bringt. Bevorzugt wird Perfluor-n-alkansulfonylfluorid eingesetzt, um die Perfluor-n-alkan-

30 sulfonate der Formel I zu erhalten. Vorzugsweise werden als Perfluor-n-alkansulfonylfluoride Nonafluor-n-butansulfonylfluorid oder Perfluor-n-oktansulfonylfluorid verwendet. Ganz besonders bevorzugt ist Nonafluor-n-butansulfonylfluorid.

35 Das molare Verhältnis des jeweiligen Phenols der Formel II zu Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid beträgt für das erfindungs-

gemäßes Verfahren im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 20, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 10. Insbesondere ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5 bevorzugt.

Die Umsetzung kann in Gegenwart von gleichen molaren Mengen von Base und Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid oder mit einem Überschuß der jeweiligen Base ausgeführt werden.

Geeignete Basen für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalicarbonate wie z.B. Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumcarbonat. Besonders geeignet sind Stickstoffheterocyclen, Amine oder Amidine. Vorzugsweise werden solche Stickstoffbasen eingesetzt, worin keine H-Atome direkt an ein N-Atom gebunden sind. Bevorzugte Stickstoffbasen sind Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Trialkylamine oder Dialkylarylamine, wobei die Alkylreste in den Trialkylaminen und Dialkylarylaminen identisch oder unterschiedlich sein können. Insbesondere bevorzugt sind Imidazol, Pyridin, p-Dimethylaminopyridin, m-Dimethylaminopyridin, o-Dimethylaminopyridin, Pyrimidin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin. Ganz besonders bevorzugt sind Pyridin, Imidazol, p-Dimethylaminopyridin, m-Dimethylaminopyridin, Trimethylamin, Triethylamin und Dimethylanilin. Es können auch Gemische der genannten Stickstoffbasen Verwendung finden.

Die Dauer der Reaktion beträgt im allgemeinen 0.1 bis 24 Stunden, bevorzugt 0.2 bis 6 Stunden.

Die Umsetzung des Phenols mit Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid kann in der Schmelze oder in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorzugsweise wird in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln gearbeitet.

Geeignete Lösungsmittel für das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethylen oder Trichlorethylen, Amide wie z.B. N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder

aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol, Xylole, Mesitylen, Anisol, Phenetol oder Tetrahydronaphthalin. Weiterhin können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, n-Hexan oder n-Octan, Ester wie Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat oder Butylacetat oder Ether wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethylen oder Trichlorethylen, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Benzol, Toluol, insbesondere Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethylen oder Trichlorethylen.

Mischungen der genannten Lösungsmittel können ebenfalls Verwendung finden. Es ist ebenfalls möglich, die oben genannten Basen als Lösungsmittel zu verwenden.

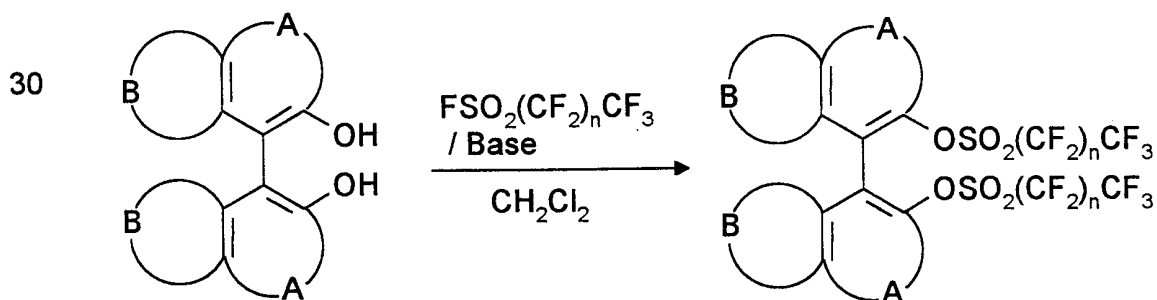
Die Menge des Lösungsmittels ist nicht kritisch, im allgemeinen können 10 bis 10000 g Lösungsmittel je Mol des umzusetzenden Phenols der Formel II zugesetzt werden.

Generell sollten möglichst wasserfreie Lösungsmittel zum Einsatz kommen.

Nur bei Anwendung entsprechend größerer Mengen Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid und der jeweiligen Base kann in der Reaktionsmischung vorhandenes Wasser vernachlässigt werden.

Die Verbindungen der Formel I können z. B. nach folgendem Schema erhalten werden:

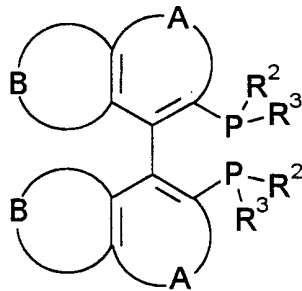
### Schema 1



worin A, B und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Bis-(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I als Vorstufe für die Herstellung von chiralen Phosphan-Verbindungen der Formel III

5



III

10

worin A und B die oben angegebene Bedeutung aufweisen

und

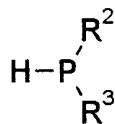
15

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Phenyl, 4-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 2-Methylphenyl, 3,5-Di methylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3,5-Dimethoxyphenyl, Cyclohexyl oder Cyclopentyl bedeutet,

20

sowie ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators und einer Base entweder mit Phosphanen der Formel IV

25



IV

30

35

oder mit Zink und Phosphanen der Formel V



5

worin  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen, umgesetzt werden.

10

Die Verbindungen der Formel III werden insbesondere als chirale Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt, mit deren Hilfe es möglich ist, enantioselektive Reaktionen wie z.B. Hydrierungen oder C,C-Verknüpfungen durchzuführen.

15

Die bevorzugten Bedeutungen der Gruppen A und B, die für die Verbindungen der Formel I angegeben sind, gelten auch für die Verbindungen der Formel II und III.

20

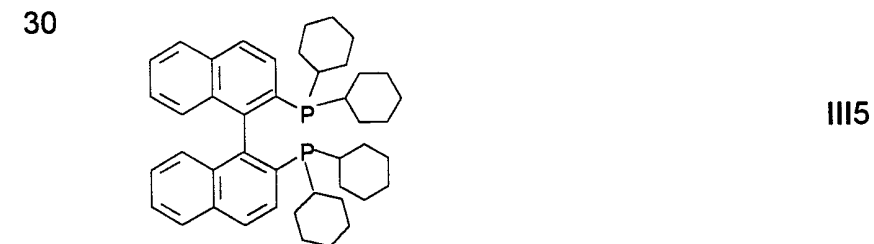
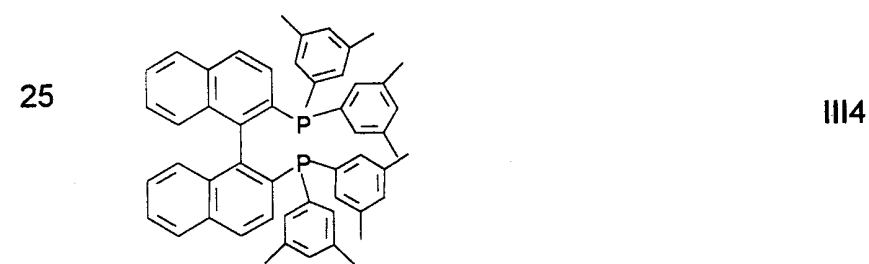
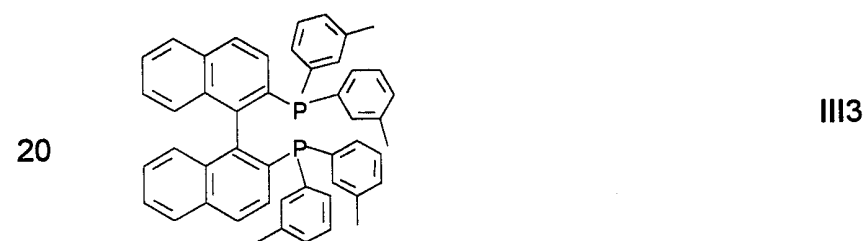
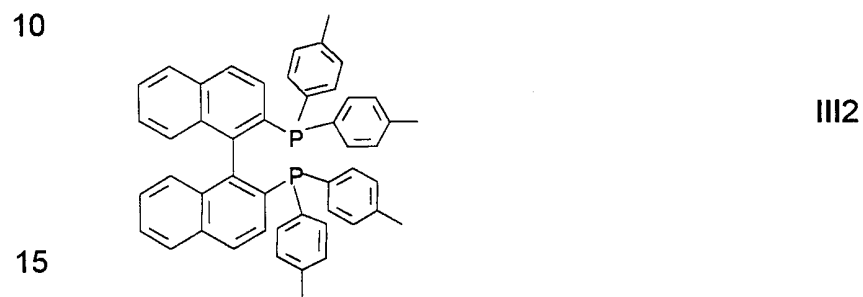
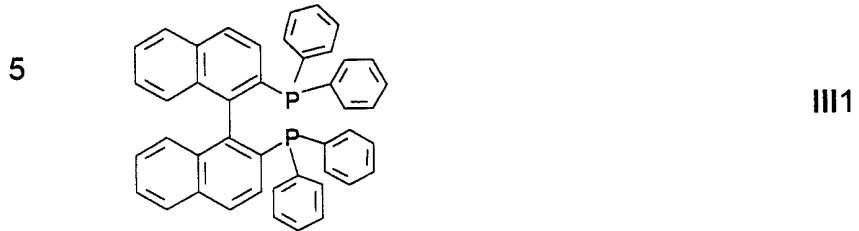
Vorzugsweise bedeuten  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Phenyl, 4-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl oder Cyclohexyl. Insbesondere bevorzugt für  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ist die Bedeutung Phenyl. Verbindungen der Formel III, worin  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  dieselbe Bedeutung annehmen, sind ganz besonders bevorzugt.

25

30

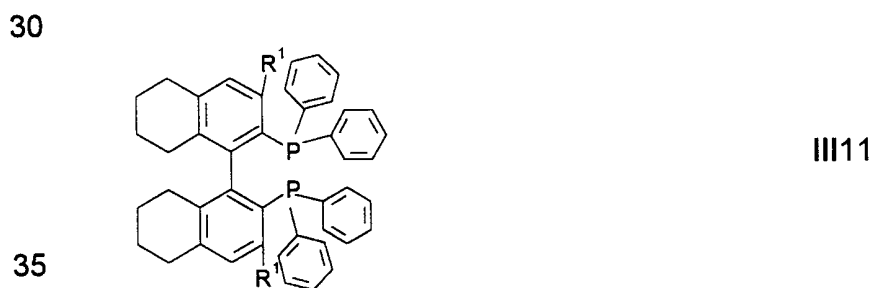
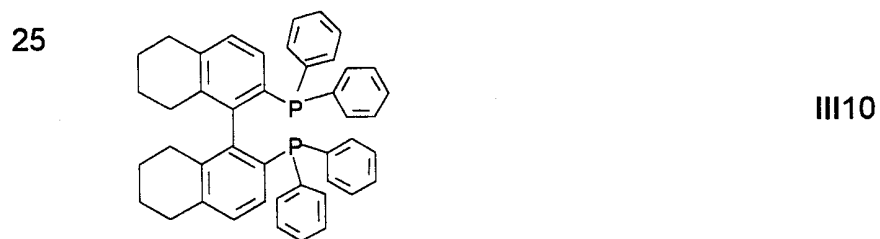
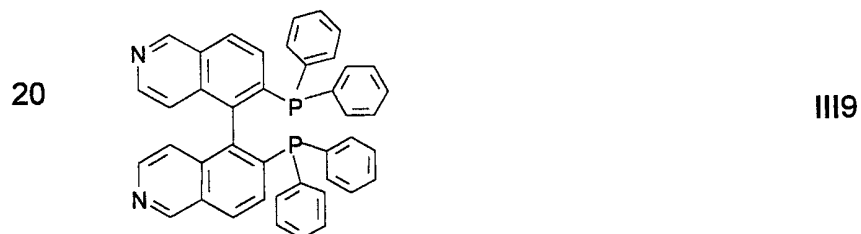
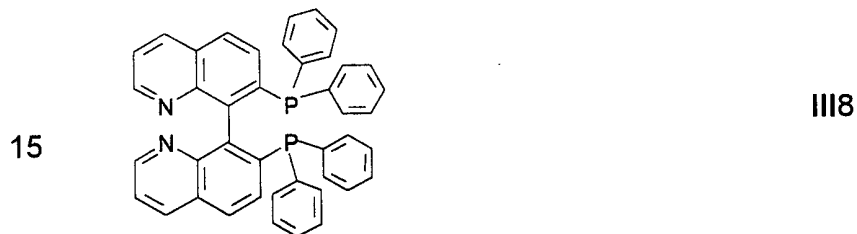
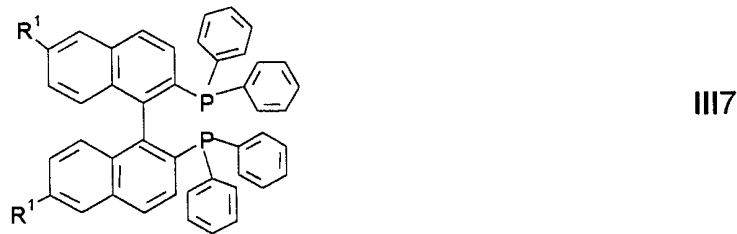
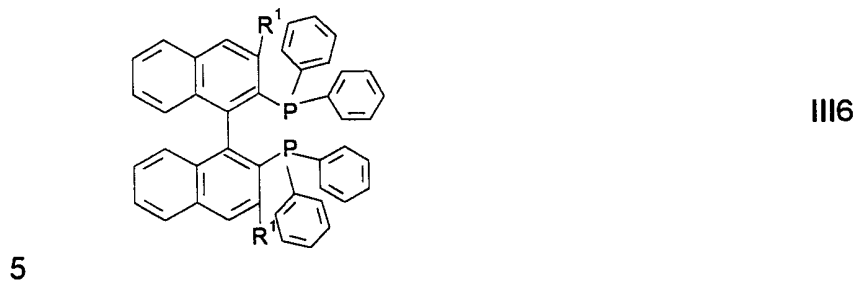
35

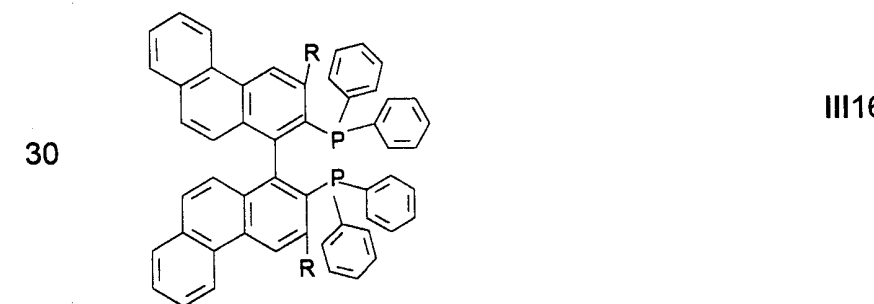
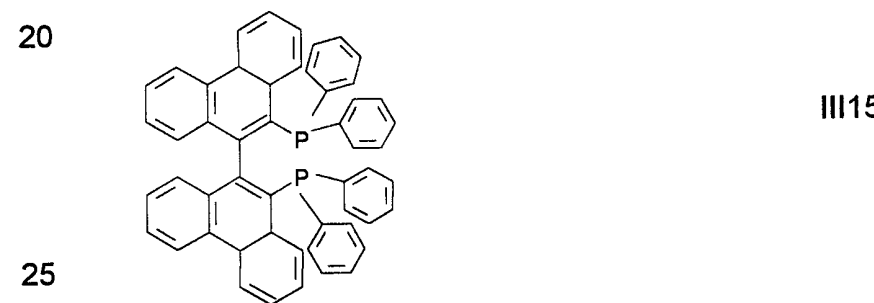
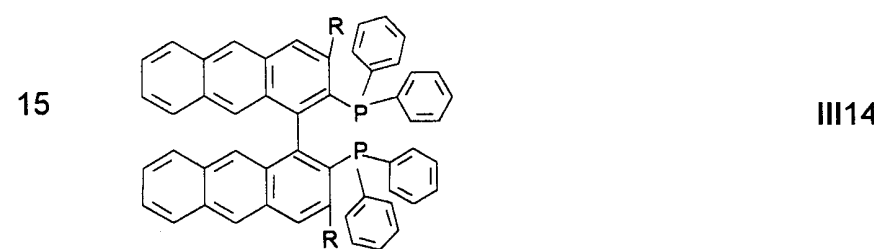
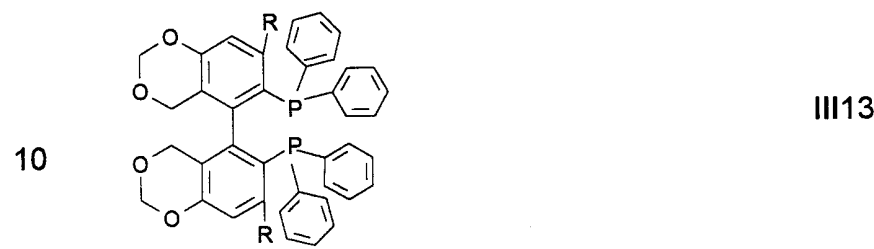
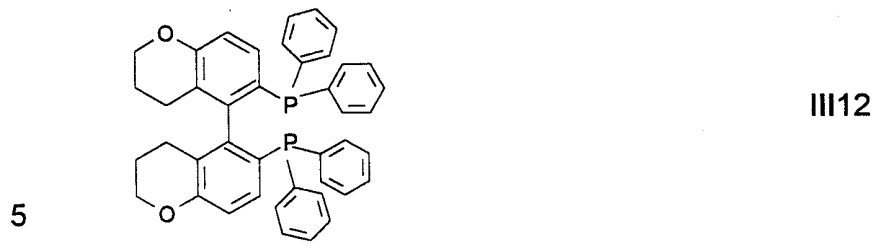
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III, die unter Verwendung der Verbindungen der Formel I hergestellt werden können, sind die der Teilformeln III1 - III16:



30

35





35 worin R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung annimmt.

Die Verbindungen der Formel III können in der Weise hergestellt werden, daß man die Perfluor-n-alkansulfonate der Formel I vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 150°C, bevorzugt bei 30° - 120 °C, insbesondere bei 40 ° bis +100 °C bei  
5 erhöhtem oder verringertem Druck, vorzugsweise bei normalem Druck in Gegenwart einer Base und eines Übergangsmetallkatalysators mit einem Phosphan der Formel IV zur Reaktion bringt.

Die Verbindungen der Formel III können auch in der Weise hergestellt  
10 werden, daß man die Perfluor-n-alkansulfonate der Formel I vorzugsweise ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 150°C, bevorzugt bei 30° - 120 °C, insbesondere bei 40 ° bis +100 °C bei erhöhtem oder verringertem Druck, vorzugsweise bei normalem Druck in Gegenwart einer Base, Zink und eines Übergangsmetallkatalysators mit einem Phosphan  
15 der Formel V zur Reaktion bringt.

Zink wird bevorzugt in Form eines feinen Pulvers verwendet. Das molare Verhältnis des jeweiligen Perfluor-n-alkansulfonats der Formel I zu  
eingesetztem Zink beträgt für das erfindungsgemäße Verfahren zur  
20 Herstellung der Verbindungen der Formel III im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 40, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 20. Insbesondere ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10 bevorzugt.

Das molare Verhältnis des jeweiligen Perfluor-n-alkansulfonats der Formel  
25 I zu den Phosphanen der Formel IV oder V beträgt für die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 20, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 10. Insbesondere ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5 bevorzugt.

Das molare Verhältnis des jeweiligen Perfluor-n-alkansulfonats der Formel  
30 I zur eingesetzten Base beträgt im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 20, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 15. Insbesondere ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10 bevorzugt.

35

Das molare Verhältnis des jeweiligen Perfluor-n-alkansulfonats der Formel I zum eingesetzten Übergangsmetallkatalysator beträgt im allgemeinen 100 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 50 : 1 bis 5 : 1. Insbesondere ist ein Verhältnis von 20 : 1 bis 10 : 1 bevorzugt.

5 Als Übergangsmetallkatalysatoren für die Umsetzung der Verbindungen der Formel I zu den Phosphanen der Formel III kommen vorzugsweise Nickel- und Palladiumkatalysatoren wie z.B. Palladiumacetat, PdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>-bis(triphenylphosphin) oder Pd-tetrakis(triphenylphosphin) zum Einsatz. Bevorzugt werden Nickelkatalysatoren verwendet. Besonders  
10 bevorzugt werden NiCl<sub>2</sub>-bis(diphenyl)phosphinylmethan, -ethan, -propan oder -butan, NiBr<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>-bis(diphenyl)phosphinylferrocen, NiCl<sub>2</sub>-bis(triphenylphosphin), Ni-tetrakis(triphenylphosphin), Ni-tetrakis-(triphenylphosphit) oder Ni-dicarbonylbis(triphenylphosphin) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind NiCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>-bis(diphenyl)phosphinylethan  
15 oder NiCl<sub>2</sub>-bis(diphenyl)phosphinylpropan. Die Katalysatoren können auch in situ gebildet werden, derart, daß das Übergangsmetall oder Übergangsmetallsalz und der entsprechende Ligand getrennt der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, Mischungen der Übergangsmetallkatalysatoren der Reaktionsmischung  
20 zuzusetzen.

Geeignete Basen für die Umsetzung der Verbindungen der Formel I zu den Phosphanen der Formel III sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalicarbonate wie z.B. Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder  
25 Calciumcarbonat. Besonders geeignet sind Stickstoffheterocyclen, Amine oder Amidine. Vorzugsweise werden solche Stickstoffbasen eingesetzt, worin keine H-Atome direkt an ein N-Atom gebunden sind. Bevorzugte Stickstoffbasen sind Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Trialkylamine Dialkylarylamine oder DABCO (Diazabicyclo[2.2.2]octan), wobei die  
30 Alkylreste in den Trialkylaminen und Dialkylarylaminen identisch oder unterschiedlich sein können. Insbesondere bevorzugt sind DABCO, Imidazol, Pyridin, p-Dimethylaminopyridin, m-Dimethylaminopyridin, o-Dimethylaminopyridin, Pyrimidin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin. Ganz  
35 besonders bevorzugt sind DABCO, Pyridin, Imidazol, p-Dimethyl-

aminopyridin, m-Dimethylaminopyridin, Trimethylamin, Triethylamin und Dimethylanilin. Es können auch Gemische der genannten Stickstoffbasen Verwendung finden.

Die Dauer der Reaktion beträgt im allgemeinen 1 Stunde bis 6 Tage.

5

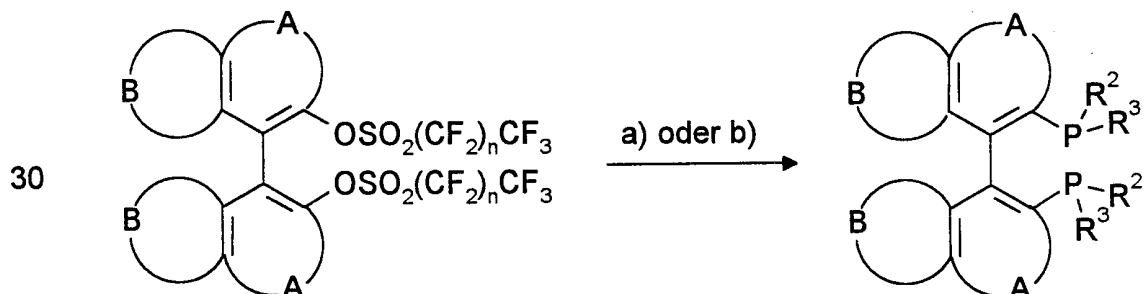
Vorzugsweise werden polare Lösungsmittel für die Umsetzung der Verbindungen der Formel I zu den Phosphanen der Formel III verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Amide wie z.B. N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, Sulfoxide wie Dimethyl-, Diethyl- oder Dibutylsulfoxid, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Ester wie Methylacetat oder Ethylacetat oder Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan oder Ketone wie z.B. Aceton. Bevorzugte Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril. Mischungen der genannten Lösungsmittel können ebenfalls Verwendung finden. Es ist ebenfalls möglich, die oben genannten Stickstoffbasen als Lösungsmittel zu verwenden.

Die Menge des Lösungsmittels ist nicht kritisch, im allgemeinen können 10 bis 10000 g Lösungsmittel je Mol des umzusetzenden Perfluor-n-alkansulfonats zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel III können z. B. nach folgenden Schemata erhalten werden:

25

Schema 2



a)  $\text{HPR}^2\text{R}^3$ , Base,  $\text{NiCl}_2\text{dppe}$

b)  $\text{ClPR}^2\text{R}^3$ , Zn, Base,  $\text{NiCl}_2$

35

worin A, B, n, und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Die Formeln I, II und III schließen sowohl die R- als auch die S-Enantiomeren der Verbindungen ein. Ebenso sind die Gemische der Enantiomeren von diesen Formeln umfaßt.

5 Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel II, IV und V sind entweder bekannt oder werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur beschrieben sind (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) und zwar unter Reaktionsbedingungen,  
10 die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

15 Auch ohne weitere Ausführungsformen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

20 Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Der Ausdruck "Raumtemperatur" bezieht sich auf 20 °C.

25 Beispiel 1

Racemisches Binaphtholdinonaflat (Binaphtholbis(nonafluor-n-butansulfonat))

30 Zu einer Lösung von 45,6 g racemischem Binaphthol (160 mmol) und 47,6 g Triethylamin (470 mmol; 65,5 ml) in 350 ml Dichlormethan gab man bei Raumtemperatur 111,6 g Nonafluor-n-butansulfonylfluorid (370 mmol). Nach wenigen Minuten war die dichtere Sulfonylfluorid-Phase  
35 verschwunden, ohne daß sich die Mischung nennenswert erwärmte. Nach vierstündigem Rühren wurde einmal mit 80 ml Natronlauge (5 Gew.-%)

und einmal mit 80 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Produkt kristallisierte beim Abkühlen aus und wurde einer weiteren Reinigung durch Waschen mit einer kleinen Menge kaltem Methanol und nachfolgendes Absaugen unterzogen. Erhalten wurden 123 g Binaphtholdinonaflat (90,0 %) als  
5 farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 104,1 °C; HPLC-Reinheit > 99 % (RP-18; Methanol/Wasser 80:20; 254 nm).

### Beispiel 2

10 (R)- bzw. (S)-Binaphtholdinonaflat

Die Präparation von (R)- bzw. (S)-Binaphtholdinonaflat erfolgte nach der für das entsprechende Racemat angegebenen Vorschrift unter Verwendung von (R)- bzw. (S)-Binaphthol, das z. B. nach USP 5399771  
15 erhältlich ist. Einziger Unterschied ist die honigartige Konsistenz der reinen Enantiomeren von Binaphtholdinonaflat, die in Kombination mit einer viel höheren Löslichkeit in Methanol den Aufreinigungsschritt durch Waschen mit diesem Lösungsmittel verunmöglicht. Erhalten wurden 95 %  
20 d. Th. einer hochviskosen Flüssigkeit, die nach mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur allmählich kristallisierte (HPLC-Reinheit > 98 %; RP-18; Methanol/Wasser 80:20). Die Enantiomerenreinheit wurde mittels HPLC bestimmt und entsprach exakt der des eingesetzten Binaphthols  
(Chiradex 10 µm; Lösung in Methanol; c = 1 mg/ml; CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 70:30; 254 nm).  $[\alpha]_D^{20} = -87,4^\circ$  ((R)-Binaphtholdinonaflat; c = 1 THF; 20 °C).

25

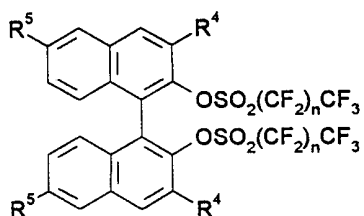
30

35

Analog wurden aus den entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiele 3 - 15

5



10

	n	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
(3)	3	Methyl	H
(4)	3	Ethyl	H
(5)	3	Methoxy	H
(6)	3	CF <sub>3</sub>	H
(7)	7	CN	H
(8)	7	Phenyl	H
(9)	3	F	Methyl
(10)	3	CN	Methoxy
(11)	4	H	Methyl
(12)	5	H	Pentyl
(13)	7	H	Methoxy
(14)	3	H	CN
(15)	3	H	Phenyl

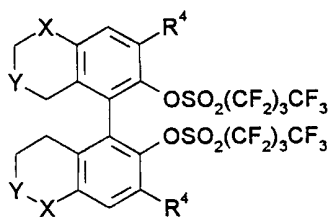
25

30

35

Beispiele 16 - 23

5



10

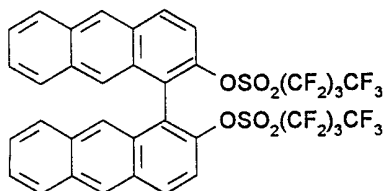
15

	R <sup>4</sup>	X	Y
(16)	H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(17)	CN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(18)	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(19)	Methoxy	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(20)	H	O	CH <sub>2</sub>
(21)	CN	O	CH <sub>2</sub>
(22)	Methyl	O	O
(23)	CF <sub>3</sub>	O	O

Beispiele 24 - 26

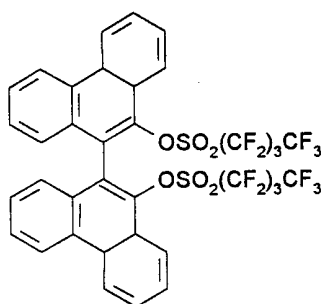
20

(24)



25

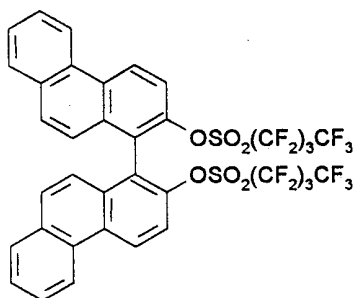
(25)



30

35

(26)



5

Beispiel 27

10 Zu einer Suspension von 663 mg  $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  in 25 ml DMF gab man bei Raumtemperatur und unter Argon 1,25 ml Diphenylphosphin. Nach halbstündigem Rühren bei 100 °C fügte man im Argon-Gegenstrom mittels einer Spritze mit aufgesetzter Injektionskanüle eine Lösung von 5,63 g DABCO und 10,6 g enantiomerenreinem (R)- bzw. (S)-

15 Binaphtholdinonafat oder racemischen Binaphtholdinonafat (125 mmol) in 37,5 ml DMF hinzu. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 100 °C belassen; nach einer, drei und sieben Stunden fügte man jeweils 1,25 ml Diphenylphosphin hinzu. Das Fortschreiten der Reaktion wurde per HPLC verfolgt (Purospher RP-18; Acetonitril/Wasser 90:10). Nach dem

20 vollständigen Verbrauch des Eduktes (etwa zwei Tage; die Reaktion läßt sich durch gelegentliche Zugabe von jeweils 0,15 g DABCO und 50 mg  $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  beschleunigen) ließ man die Reaktionsmischung erkalten. Nach Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Methanol erhielt man

25 (R)-, (S)- oder racemisches 2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl (BINAP) als schneeweißes, feinkristallines Pulver in einer Ausbeute von 77 % (8,1 g; 125 mmol).

Beispiel 28

30 Eine Reaktionsmischung aus 400 mg Zinkstaub, 300 mg DABCO, 25 mg Nickel(II)chlorid, 1,0 g racemischem oder enantiomerenreinem Binaphtholdinonafat und 0,30 ml Chlordiphenylphosphin wurde unter Schutzgas auf 100 °C erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch HPLC-Kontrolle verfolgt; alle drei Stunden gab man jeweils weitere

35 25 mg  $\text{NiCl}_2$  und erforderlichenfalls auch Chlordiphenylphosphin hinzu.

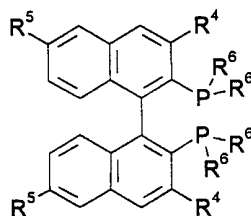
Nach dem vollständigen Verbrauch des Eduktes ließ man die Reaktionsmischung erkalten. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit siedendem Toluol ausgekocht. Nach Schutzgasfiltration und Abkühlen auf 5 °C wurde (R)-, (S)- oder racemisches BINAP als schneeweißes, feinkristallines Pulver erhalten.

5

Analog wurden aus den entsprechenden Vorstufen die folgenden Verbindungen erhalten:

Beispiele 29 - 41

10



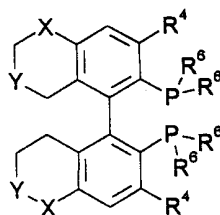
15

	R <sup>6</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
(29)	Phenyl	Methyl	H
(30)	4-Methylphenyl	Ethyl	H
20 (31)	Phenyl	Methoxy	H
(32)	Phenyl	CF <sub>3</sub>	H
(33)	Phenyl	CN	H
(34)	Phenyl	Phenyl	H
(35)	Cyclohexyl	F	Methyl
25 (36)	3-Methylphenyl	CN	Methoxy
(37)	Phenyl	H	Methyl
(38)	4-Methylphenyl	H	Pentyl
(39)	Cyclohexyl	H	Methoxy
(40)	Phenyl	H	CN
30 (41)	Phenyl	H	Phenyl

35

Beispiele 42 - 49

5



10

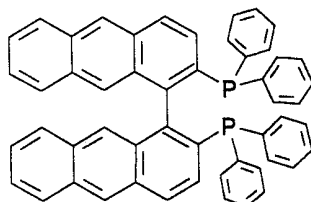
15

	R <sup>6</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
(42)	Phenyl	H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(43)	Phenyl	CN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(44)	Phenyl	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(45)	4-Methylphenyl	Methoxy	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
(46)	3-Methylphenyl	H	O	CH <sub>2</sub>
(47)	Cyclohexyl	CN	O	CH <sub>2</sub>
(48)	Cyclopentyl	Methyl	O	O
(49)	Phenyl	CF <sub>3</sub>	O	O

Beispiele 50 - 52

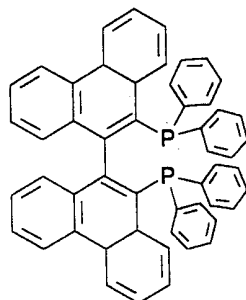
20

(50)



25

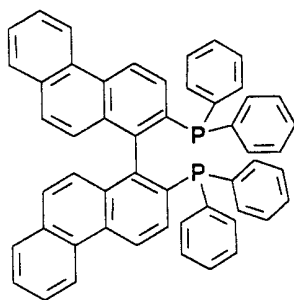
(51)



30

35

(52)



5

10

15

20

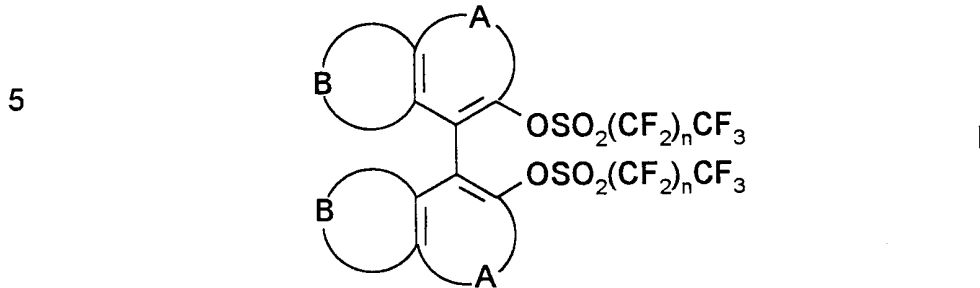
25

30

35

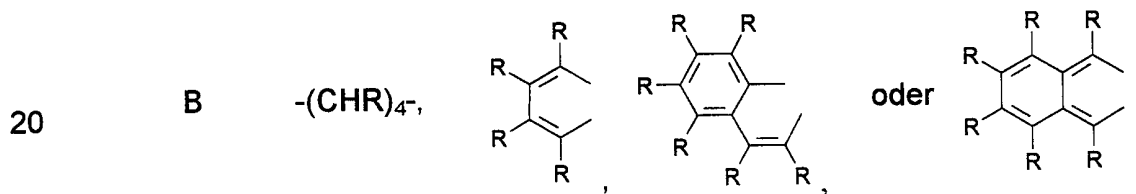
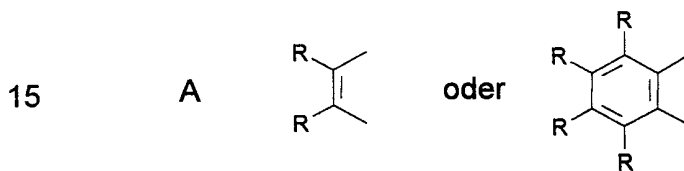
Patentansprüche

1. Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I:



10 worin

n 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9,



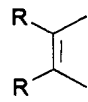
25 wobei nicht benachbarte Gruppen =CR- durch =N- und ferner -CHR- durch -NR-, -O- oder -S- ersetzt sein können

und

30 R Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Halogen, -CN, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach durch Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Halogen oder -CN substituiertes Phenyl, wobei R bei mehrfachem Auftreten dieselbe oder verschiedene Bedeutungen aufweisen kann,

35 bedeuten.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, daß A  bedeutet und B die Bedeutung

5

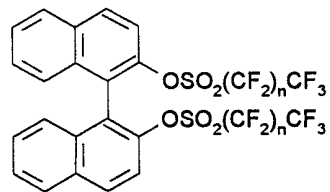
$-(CHR_2)_4-$  oder  aufweist.

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß R Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, F,  
Br, CN,  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$  bedeutet.

10

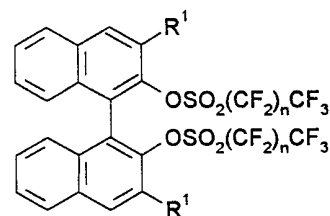
4. Verbindungen der Formeln I1, I2, I3, I7, und I8:

15



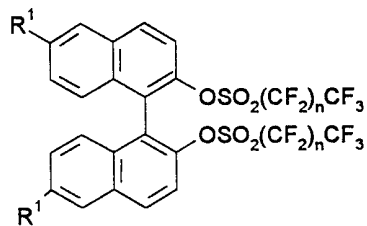
I1

20



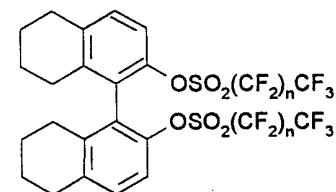
I2

25



I3

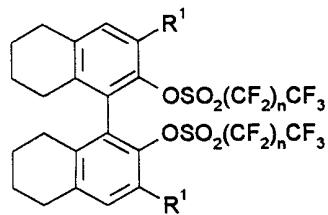
30



I7

35

- 28 -



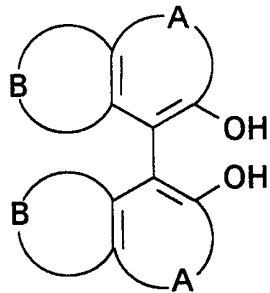
I8

5

worin n die oben angegebene Bedeutung aufweist und R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen, F, Br, CF<sub>3</sub> oder CN bedeutet.

10

5. Verfahren zur Herstellung der Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel II:



II

15

20

worin A und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen, mit Perfluor-n-alkansulfonylfluorid, -chlorid oder -anhydrid in Gegenwart einer Base umsetzt.

25

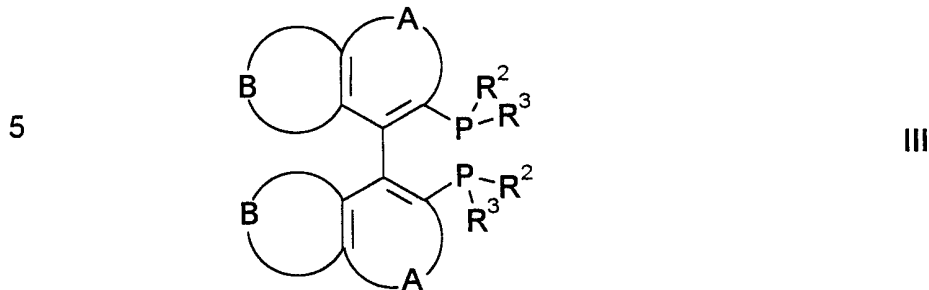
6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel II mit Nonafluor-n-butansulfonylfluorid oder Perfluor-n-oktansulfonylfluorid in Gegenwart einer Base umsetzt.

30

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Trialkylamine oder Dialkylarylamine verwendet.

35

8. Verwendung der Bis(perfluor-n-alkansulfonate) der Formel I zur Herstellung von Diphosphanen der Formel III:



10 worin A und B die oben angegebene Bedeutung aufweisen

und

15  $R^2, R^3$  Phenyl, 4-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 2-Methylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3,5-Dimethoxyphenyl, Cyclohexyl oder oder Cyclopentyl bedeuten.

- 20 9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators und einer Base entweder mit Phosphanen der Formel IV



oder mit Zink und Phosphanen der Formel V



35 worin  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen, umgesetzt werden.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkatalysator ein Nickel-Katalysator eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00119

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C309/65 C07F9/50				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C C07F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 5 399 771 A (D. CAI, ET AL.) 21 March 1995 cited in the application see column 4, line 55 - column 5, line 68; claim 1 -----	1,5,8		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier document but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 April 1999</p>		Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">12/05/1999</p>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">English, R</p>		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00119

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5399771 A	21-03-1995	AU 2654895 A	21-12-1995
		JP 10501234 T	03-02-1998
		WO 9532934 A	07-12-1995

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00119

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C309/65 C07F9/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 399 771 A (D. CAI, ET AL.) 21. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 68; Anspruch 1 -----	1,5,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5399771 A	21-03-1995	AU 2654895 A	21-12-1995
		JP 10501234 T	03-02-1998
		WO 9532934 A	07-12-1995
-----			