

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

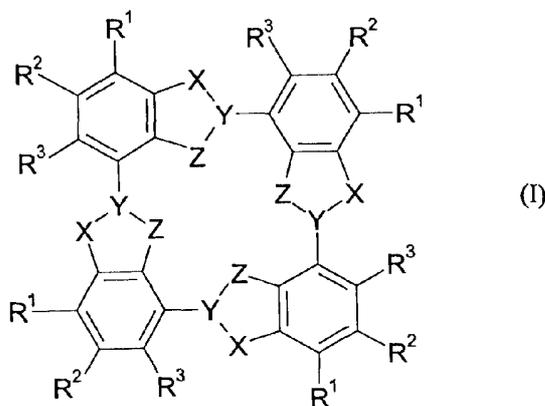
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/068779 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 498/22, 487/22, 263/62 // (C07D 498/22, 323:00, 263:00, 263:00, 263:00, 263:00) (C07D 487/22, 257:00, 235:00, 235:00, 235:00, 235:00)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01490
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TAUER, Erich [DE/DE]; Stadtstieg 27a, 37083 Göttingen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 2003 (14.02.2003)
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
- (30) Angaben zur Priorität: 102 06 366.4 15. Februar 2002 (15.02.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

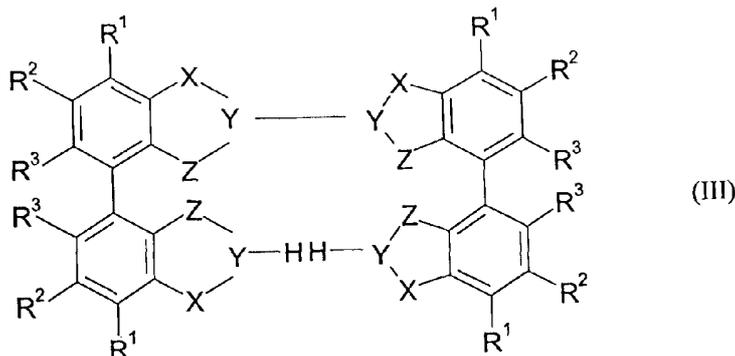
(54) Title: CYCLIC COMPOUNDS AND THEIR USE AS COMPLEX LIGANDS

(54) Bezeichnung: CYCLISCHE VERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ALS KOMPLEXLIGANDEN



(57) Abstract: The invention relates to cyclic compounds of the general formula (I), in which the groups are defined as follows: X-Y-Z represent N=C-O, NH-C=N, N=C-NH and R¹, R², R³ represent H, C₁₋₆ alkyl, and of the general formula (III), in which the groups are defined as follows: X-Y-Z represent N=C-O and R¹, R², R³ represent H, C₁₋₆ alkyl, for use as complex ligands.

(57) Zusammenfassung: Cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit der Bedeutung X-Y-Z N=C-O, NH-C=N, N=C-NH R¹, R², R³ H, C₁₋₆-Alkyl und der allgemeinen Formel (III) mit der Bedeutung X-Y-Z N=C-O R¹, R², R³H, C₁₋₆-Alkyl, können als Komplexliganden eingesetzt werden.



WO 03/068779 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5 **Cyclische Verbindungen und ihre Verwendung als Komplexligenanden**

Die vorliegende Erfindung betrifft cyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer
10 Herstellung, ihre Verwendung als Komplexligenanden und diese enthaltende Komplexe.

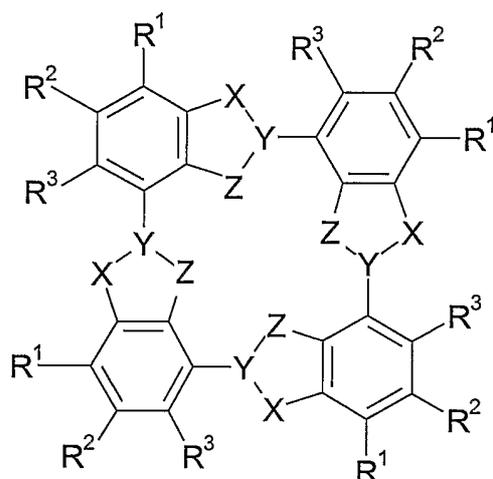
Als multidentale Komplexbildner können sogenannte Kronenether eingesetzt werden. Es
handelt sich dabei um eine Klasse von planar gebauten makrocyclischen Polyethern. Dabei
sind häufig die Sauerstoffatome durch Ethylenbrücken verbunden, wobei vielfach ein oder
15 mehrere Benzol- oder Cyclohexanringe ankondensiert sind. Die Sauerstoffatome der
Kronenether können dabei auch teilweise oder ganz durch andere Heteroatome wie
Stickstoff, Phosphor oder Schwefel ersetzt sein. Hierdurch erhält man beispielsweise Aza-,
Phospha- oder Thia-Kronenether. Ferner können polare Gruppen vorliegen, die die Donor-
Position übernehmen können.

20 Die bislang bekannten Kronenether weisen nicht für alle Komplexierungsaufgaben ein
durchweg geeignetes Eigenschaftsprofil auf. Es besteht daher weiterhin Nachfrage nach
cyclischen Komplexligenanden, die neue Eigenschaftsprofile zeigen.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von cyclischen Verbindungen,
die vorzugsweise als Komplexligenanden eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine cyclische Verbindung der
allgemeinen Formel (I)

30



(I)

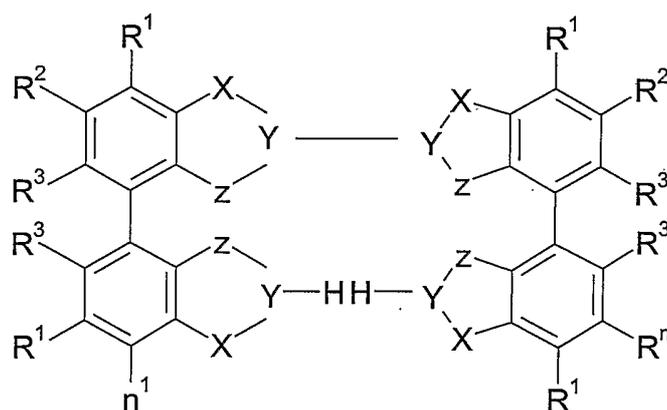
5 mit der Bedeutung

X-Y-Z N = C-O, NH-C = N, N = C-NH

R¹, R², R³ H, C₁₋₆- Alkyl.

Die Aufgabe wird ferner erfindungsgemäß gelöst durch eine cyclische Verbindung der

10 allgemeinen Formel (III)



15

(III)

mit der Bedeutung

X-Y-Z N = C-O

R^1, R^2, R^3 H, C₁₋₆- Alkyl.

Sofern X-Y-Z die Bedeutung NH-C = N oder N = C-NH hat, ist zu beachten, daß es sich um tautomere Strukturen handelt.

5

Die Reste R^1, R^2 und R^3 können so gewählt werden, daß sie die Cyclisierungsreaktion zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht behindern. Vorzugsweise handelt es sich bei den Resten jeweils unabhängig um Wasserstoffatome oder C₁₋₃-Alkylreste, besonders bevorzugt um Wasserstoffatome oder Methylreste, insbesondere um

10

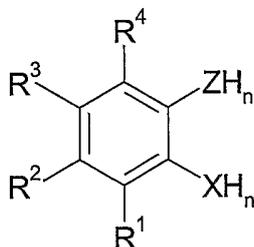
Wasserstoffatome.

Dabei weisen X-Y-Z und R^1, R^2, R^3 für alle Positionen dieselben Bedeutungen auf.

Die cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können hergestellt werden durch

15

Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

20

mit der Bedeutung

R^4 -COOH oder Derivat davon,

n jeweils 1 oder 2, zum Erhalt der Stöchiometrie,

25

R^1, R^2, R^3 H, C₁₋₆-Alkyl.

Der Rest R^4 ist dabei ein Carbonsäurerest oder ein Derivat davon. Bei dem Derivat handelt es sich vorzugsweise um ein Säurechlorid, einen Ester, ein Amid oder ein anderes entsprechendes Carbonsäurederivat. Ester sind dabei vorzugsweise Ester von niederen Alkanolen wie C₁₋₄-Alkanolen. Amide leiten sich dabei vorzugsweise von Ammoniak oder primären Alkylaminen ab.

30

Die Cyclisierung wird dabei vorzugsweise durch Erhitzen in Polyphosphorsäure durchgeführt. Dabei wird in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gearbeitet.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) werden vorzugsweise durch
5 photochemische Umsetzung von kleineren Vorläuferverbindungen hergestellt. Dies ist nachstehend anhand einer bevorzugten Verbindung näher erläutert.

Die cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (III) können für eine
10 Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als Komplexligenanden eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch entsprechende Komplexe, enthaltend ein komplexiertes Metallion und mindestens eine cyclische Verbindung der allgemeinen Formeln (I) und (III), als Komplexligenanden.

Bevorzugte zu komplexierende Metallionen leiten sich ab von Alkalimetallen.

15

Neben den erfindungsgemäßen cyclischen Verbindungen können dabei noch weitere Liganden vorliegen, die auf dem Gebiet der Komplexchemie üblich sind.

Die Verbindung (5) hat die Form eines steifen und flachen Rings und ähnelt einem 16-
20 Krone-4-Ether. Die Verbindung (8) ähnelt es auf dem ersten Blick einem Porphyrin-System. Die Imidazole sind jedoch tautomer, so daß das Wasserstoffatom am Stickstoff von Position 1 zu Position 3 und zurück wechseln kann. Dies bedeutet, daß ein Metallatom im Zentrum der Verbindung (8) durch 4, 3, 2 oder eine kovalente Bindungen oder ohne kovalente Bindungen gebunden werden kann. Im Unterschied dazu liegen in Porphyrin,
25 Phthalocyanin oder ähnlichen Systemen immer nur zwei delokalisierte kovalente Bindungen vor.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen cyclischen Verbindungen wird anhand der folgenden Reaktionsschemata näher erläutert.

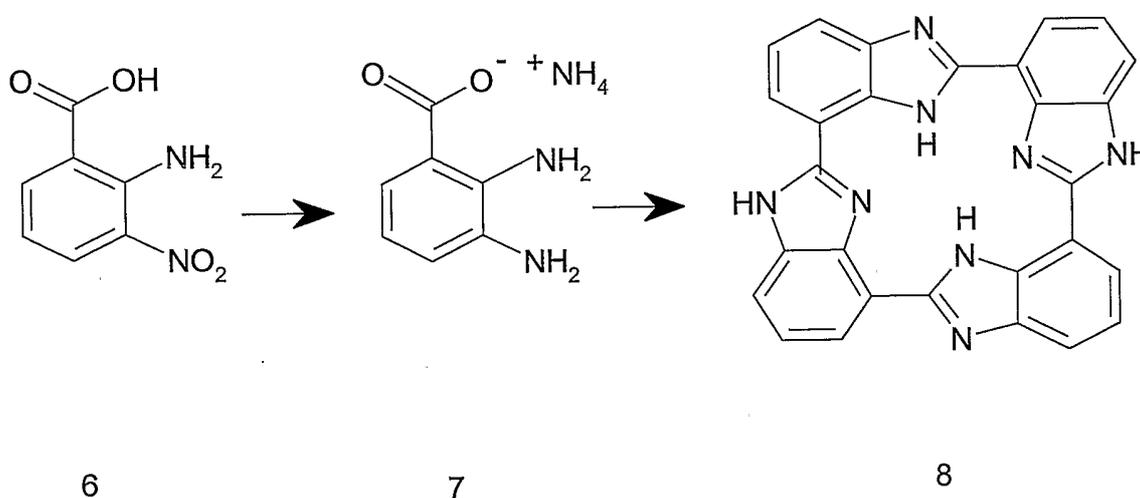
30

Das allgemeinste Verfahren zur Herstellung von 2-R-Benzoxazolen beinhaltet die Kondensation eines 2-Aminophenols mit einer geeigneten Carbonsäure, Säurechlorid, Ester, Amid oder einem anderen Derivat der Carbonsäure. Beispielsweise kann die cyclische Quaternisierung von 3-Amino-2-hydroxybenzamid (4) durchgeführt werden, um
35 zum gewünschten Produkt (5) zu gelangen. Das Amid (4) läßt sich dabei aus dem Vorläufer 2-Hydroxy-3-nitrobenzamid (3) herstellen. Durch Erhitzen von (4) in

geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist als die Verbindung (5). Die Verbindung (8) kann bei 630 °C und 6×10^{-3} hPa sublimiert werden. Bei Normaldruck unter Stickstoff verfärbt sich die Verbindung von gelb nach braun bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 750 °C. Dabei wird ein teilweises Sublimieren, jedoch kein Schmelzen beobachtet.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erlaubt die zweifelsfreie Zuordnung der aromatischen Protonen, die der Struktur (8) entsprechen. Das Maximum für lange Wellenlängen im UV-vis-Spektrum liegt bei 393 nm (in DMSO) für die Verbindung (8).

10

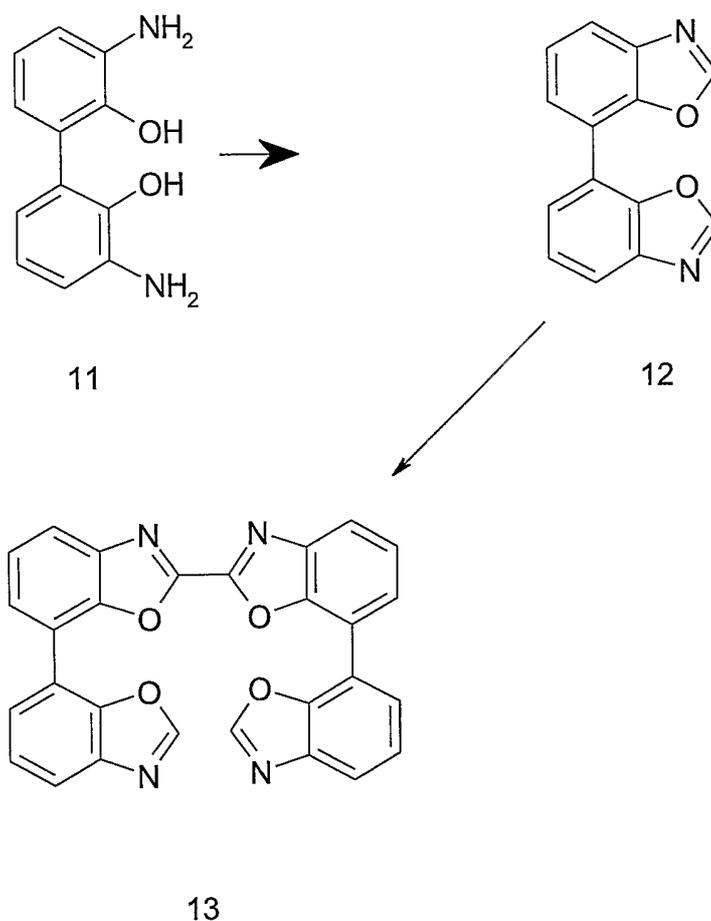


15 Benzoxazol kann symmetrisch photodehydrodimerisiert werden, wobei 2,2'-Dibenzoxacolyll gebildet wird. Diese Umsetzung erfolgt bei einer Bestrahlung in durchlüfteten polaren Lösungsmitteln.

20 7,7': 2', 2'': 7'', 7'''-Quaterbenzoxazol (13) kann durch Bestrahlen einer Lösung von (12) in Methanol mit Licht einer Wellenlänge von 245 nm hergestellt werden. Die Verbindung (13) fällt aus der Lösung in Form von farblosen Kristallen mit analytischer Reinheit aus. Die Löslichkeit der Verbindung (13) in Methanol, Ethanol und Acetonitril ist dabei $< 10^{-6}$ mol/l. Eine verbesserte Löslichkeit ist in Chloroform und Dimethylformamid gegeben.

25

- 7 -



- Die vorstehend beschriebene Synthese der Verbindung (5) erlaubt eine Verbindung der
 5 einzelnen Benzoxazol-Einheiten zwischen den Positionen 2 und 7. Durch entsprechende
 synthetische Verfahren unter Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien können
 auch isomere Moleküle in der Form der Verbindung (5) hergestellt werden, in der eine
 oder mehrere Einheiten zwischen den Positionen 2 und 4 verbunden sind. Dies führt dazu,
 daß die Stickstoffatome gegen das Zentrum des Moleküls gerichtet sind. Die Verbindungen
 10 (5) und (13) können auch durch entsprechende Verbindungen ersetzt werden, in denen die
 Benzoxazoleinheiten durch andere Benzo-x-azole ersetzt (8) sind.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

15 Beispiele

Folgende Analysegeräte wurden eingesetzt:

UV: Perkin-Elmer Modell 320

^1H NMR: Bruker WP 80 CW, Varian Unity Plus 500 [interner Standard TMS und CDCl_3].

5 MS: Varian MAT CH 17

Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

2-Hydroxy-3-nitrobenzamid (3)

10

19,7 g (0,1 mol) 2-Hydroxy-3-nitrobenzoesäuremethylester (2) wurden in 250 ml Ammoniak (25% in Wasser) suspendiert und bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt. Nach 30 Stunden war die gesamte Verbindung (2) gelöst. Das Lösungsmittel wurde verdampft, und 20,9 g eines roten Rückstandes - das Ammoniumsalz von (3)- wurden
15 zurückbehalten. 200 ml Wasser und 9 g (0,15 mol) Essigsäure wurden zugefügt, und das Gemisch wurde für 5 Stunden gerührt. Das ausgefällte Produkt wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 17,2 g (94,5%) der Verbindung (3), deren Schmelzpunkt 149 bis 150 °C betrug. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

20

Die eingesetzte Verbindung (2) kann aus der freien Säure hergestellt werden, wie es in J. Het. Chem. 1971, 8, Seiten 989 bis 91 beschrieben ist. An dieser Stelle sind sowohl die Herstellung von Estern als auch von Amiden beschrieben. Ferner ist beschrieben, wie die Nitroverbindung in die Aminoverbindung überführt werden kann. Damit sind in dieser
25 Literaturstelle auch weitere mögliche Analoga der Verbindungen (2), (3) und (4) beschrieben.

3-Amino-2-hydroxybenzamid (4)

30

17,2 g (94,5 mmol) der Verbindung (3) wurden in 350 ml Ethylacetat gelöst. 1,7 g Pd (10% auf Kohle) wurden eingebracht, und die Nitrogruppe wurde mit Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur reduziert. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen, und das Filtrat wurde eingedampft. Die Ausbeute betrug 14,5 g (98%) der Verbindung (4), die einen Schmelzpunkt von 127 bis 129 °C hatte und sauber
35 genug für die nächste Umsetzungsstufe war. Eine analytische Probe wurde

chromatographiert (SiO₂-Ethylacetat) und aus Toluol rekristallisiert. Es wurden farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 134 bis 135 °C erhalten.

UV (2-Propanol): λ_{\max} (1 g ε) = 330 nm (3.55), 266 (3.44), 260 (3.53), 253 (3.59).

¹H NMR ([D₈]THF): δ = 4.2 (br.s, 2H, amine-H), 6.4-6.95 (m, 3H, arom. H), 7.15 (br.s, 2H, amide H), 13.1 (br.s, 1H, OH).

Molekulargewicht 152 (MS).

C₇H₈N₂O₂ (152.15): berechnet C 55.26, H 5.30, N 18.41; bestimmt C 55.56, H 5.24, N 18.11.

10 Cyclo-2,7':2', 7":2"', 7''':2''', 7-quaterbenzoxazol (5)

4 g (26 mmol) der Verbindung (4) in 120 g Polyphosphorsäure (ppa) wurden unter Stickstoff auf 220 °C erhitzt und für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 1 kg Eis gegossen und mit Ammoniak (25% in Wasser) auf einen pH-Wert von 6 bis 7 neutralisiert. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Präzipitat abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt (3,22 g) wurde in einem Soxhlet-Extraktor, der ummantelt war, mit 250 ml Pyridin für 9 Tage extrahiert. Die Verbindung (5) trennte sich von der Lösung als grau-weißes Pulver, wobei die Ausbeute 0,98 g (32%) betrug. Eine Rekristallisation aus Chinolin und nachfolgende Sublimation (490 °C, 5 x 10⁻³ hPa) ergab die reine Verbindung (5), farblose Mikrokristalle mit einem Schmelzpunkt von 517 bis 520 °C (ohne Zersetzung). Der Schmelzpunkt wurde in versiegelten Kapillaren mit einem Innendruck von 200 hPa Stickstoff bestimmt.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (1g ε) = 346 nm (4.51), 328 (4.75), 315 (4.73), 302 (4.76), 276 (4.58).

¹H NMR (CDCl₃, 50°C): δ=7.57 (tr, J = 8, 4 H), 8.00 (d, J = 8,4 H), 8.54 (d, J = 8,4 H)

Molekulargewicht 468 (MS).

C₂₈H₁₂N₄O₄ (468.42): berechnet C 71.79, H 2.58, N 11.96; gefunden C 71.59, H 2.68, N 11.90.

30 Cyclo-2,4':2',7":2'',4''':2''',7-quaterbenzimidazol (8)

9,1 g (50 mmol) 2-Amino-3-nitrobenzoesäure(6) wurden in 300 ml Ammoniak (5% in Wasser) gelöst. 1 g Pd (10% auf Kohlenstoffträger) wurden zugefügt, und die Substanz wurde mit Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck reduziert. Der Katalysator wurde abgesaugt, und die Lösung wurde zur Trockenheit verdampft. Das erhaltene

Ammoniumsalz von 2,3-Diaminobenzoessäure (7,8.28 g, 98% Ausbeute) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4 g (24 mmol) der Verbindung (7) in 125 g Polyphosphorsäure (ppa) wurden unter Stickstoff auf 220 °C erhitzt und für 20 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wurde das Produkt auf etwa 1 kg Eis gegossen und mit Ammoniak (25 % in Wasser) auf einen pH-Wert von 7 bis 8 neutralisiert. Das sehr feine Präzipitat wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Das Produkt wurde in einem ummantelten Soxhlet-Extraktor mit 250 ml Pyridin für 12 Tage extrahiert. Die Verbindung (8) trennte sich vom Lösungsmittel als grün-graue Mikrokristalle, die Ausbeute betrug 396 mg (14,5%). Das Produkt wurde durch Sublimation bei 630 °C und 6×10^{-3} hPa sublimiert, um ein gelb-grünes Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde bei einer Temperatur zwischen 700 und 750 °C langsam dunkel, ohne zu schmelzen (beim Erhitzen unter Stickstoff und bei Normaldruck), das Verfahren war von teilweiser Sublimation begleitet.

15

UV(DMSO): λ_{\max} (1g ϵ) = 393 nm (3.99), 372s (4.24), 356s (4.78), 349 (4.82), 340 (4.87), 284(4.66).

$^1\text{H NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO, 120 °C): δ = 7.51 (tr, 2H, J = 8), 7.53 (tr, 2H, J = 8), 7.79 (d, 2H, J = 8), 7.96 (d, 2H, J = 8), 8.23 (d, 2H, J = 8), 8.40 (d, 2H, J = 8). Es konnte keine Signale von NH-Protonen detektiert werden.

20

Molekulargewicht 464 (MS).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_8$ (464,48): berechnet C 72.40, H 3.47, N 24.12; gefunden C 72.51, H 3.56, N 24.05.

2-Amino-3-nitrobenzoessäure kann wie in J. Med. Chem. 1990, 33, Seiten 814 bis 819 beschrieben, hergestellt werden. In dieser Schrift ist auch die weitere Umsetzung zu substituierten Benzimidazolen beschrieben, siehe die Reaktionsschemata auf Seite 815. Substituierte 2,3-Diaminobenzoessäuren sind auf Seite 816 im Schema II beschrieben. Mögliche Substituenten sind auch in der Tabelle II genannt, so daß diese Schrift auch die Herstellung ähnlicher, substituierter Verbindungen beschreibt.

30

7,7'-Bibenzoxazolyl (12)

6,85 g (32 mmol) 3,3'-Diamino-biphenyl-2,2'-diol (11) 46 g (1 mol) Ameisensäure wurden für 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Säure wurde abdestilliert, und der Rückstand wurde für zwei Stunden unter Stickstoff auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das

35

Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine chromatographische Reinigung (SiO₂, Ethylacetat) und Rekristallisation aus Methanol ergab 2,77 g (37%) reine Verbindung (12) in Form schwach ockerfarbener Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 226 bis 228 °C hatten.

5

UV (2-Propanol): λ_{\max} (1 g ϵ) = 265 nm (4.27).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.4-8.0 (m, 6H, arom. H), 8.2 (s, 2H, CH).

Molekulargewicht 236 (MS).

10 C₁₄H₈N₂O₂ (236.22): berechnet C 71.18, H 3.41, N 11.86; gefunden C 71.12, H 3.56, N 11.78.

3,3'-Diamino-biphenyl-2,2'-diol kann wie in Ber. 1902, 35, Seiten 302 bis 313 beschrieben hergestellt werden. Auch anders substituierte Verbindungen dieses Typs und ihre Herstellung sind in dieser Literaturstelle beschrieben.

15

7,7':2',2'':7''',7''''-Quaterbenzoxazol (13)

1 g (4,25 mmol) der Verbindung (12) in 1,3 l belüftetem Methanol wurden mit Licht aus einer 30 W Niederdruck-Quecksilberlampe bestrahlt (Original Hanau, NN 30/89, 20 Wellenlänge 254 nm, die als Eintauchlampe verwendet wurde). Die Bestrahlung wurde für 2 Tage durchgeführt. Die Verbindung (13) setzte sich während der Bestrahlung ab, wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 180 mg (18%) an farblosen Kristallen, die einen Schmelzpunkt von 358 bis 362 °C hatten.

25 UV (CHCl₃): λ_{\max} (1 g ϵ) = 347 nm (4.29), 330 (4.49), 320 (4.47)

¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ = 7.6-8.1 (m, 12H, arom. H), 8.2 (s, 2H, CH).

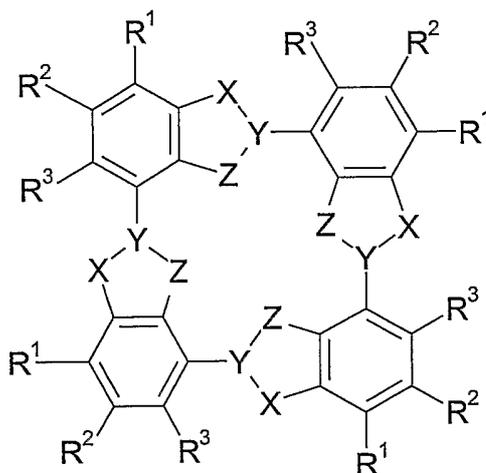
Molekulargewicht 470 (MS).

30 C₂₈H₁₄N₄O₄ (470.44); berechnet C 71.49, H 3.00, N 11.91; gefunden C 71.39, H 2.93, N 11.93.

Patentansprüche

5

1. Cyclische Verbindung der allgemeinen Formel (I)



10

(I)

mit der Bedeutung

15

X-Y-Z N=C-O, NH-C=N, N=C-NH
 R¹, R², R³ H, C₁₋₆- Alkyl.

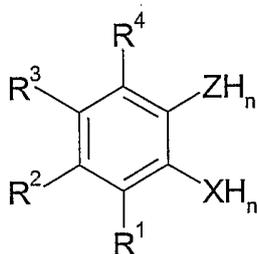
2. Cyclische Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³ H oder C₁₋₃-Alkyl bedeuten.

20

3. Cyclische Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³ Wasserstoff bedeuten.

25

4. Verfahren zur Herstellung von cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 durch Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

5

mit der Bedeutung

10 R⁴ -COOH oder Derivat davon,
 n jeweils 1 oder 2, zum Erhalt der Stöchiometrie,
 R¹, R², R³ H, C₁₋₆-Alkyl.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclisierung durch Erhitzen in Polyphosphorsäure durchgeführt wird.

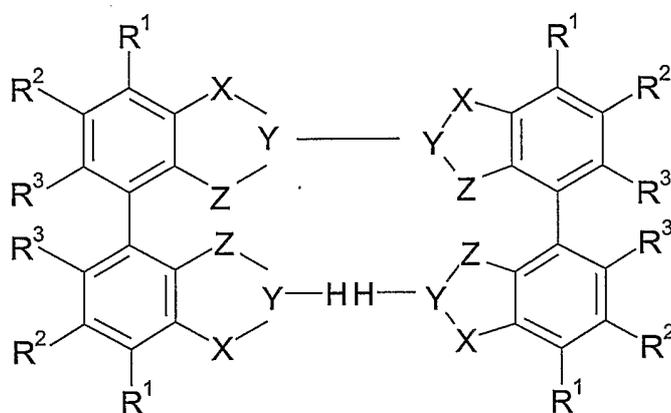
15

6. Verwendung von cyclischen Verbindungen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind, als Komplexliganden.

20

7. Komplex, enthaltend ein komplexiertes Metallion und mindestens eine cyclische Verbindung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist, als Komplexliganden.

8. Cyclische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



(III)

5

mit der Bedeutung

X-Y-Z N = C-O
 R¹, R², R³ H, C₁₋₆- Alkyl.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D498/22 C07D487/22 C07D263/62 //(C07D498/22, 323:00,
263:00, 263:00, 263:00, 263:00), (C07D487/22, 257:00, 235:00, 235:00,
235:00, 235:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

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)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 481 945 A (NICHOLS L D ET AL) 2 December 1969 (1969-12-02) the whole document ---	1-7
X	US 5 180 821 A (OBERMAYER A S ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) the whole document ---	1-7
P, X	TAUER E: "Preparation of new cyclic quaterbenzoxazole and -imidazole derivatives" SYNTHESIS, no. 6, 1 May 2002 (2002-05-01), pages 723-725, XP002239393 the whole document --- -/--	1-8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

25 April 2003

Date of mailing of the international search report

15/05/2003

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

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/01490

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 3, 16 January 1967 (1967-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 10869b, GITINA R M ET AL: "Synthesis of benzoxazoles from imino esters. II. 2,2'-Dialkyl(aryl) substituted 6,6'-dibenzoxazoles and poly-benzoxazoles" page 1051; XP002239394 abstract & VYSOKOMOLEKUL. SOEDIN., vol. 8, no. 9, 1966, pages 1535-1538, ---	8
X	US 3 575 996 A (LIECHTI P ET AL) 20 April 1971 (1971-04-20) the whole document -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01490

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3481945	A	02-12-1969	NONE		
US 5180821	A	19-01-1993	NONE		
US 3575996	A	20-04-1971	CH	476793 A	15-08-1969
			BE	668948 A	28-02-1966
			DE	1294921 B	14-05-1969
			FR	1455330 A	01-04-1966
			GB	1115614 A	29-05-1968
			NL	6511362 A , B	02-03-1966
			SE	331076 B	14-12-1970
			AT	257530 B	10-10-1967

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01490

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D498/22 C07D487/22 C07D263/62 //(C07D498/22,323:00, 263:00, 263:00, 263:00, 263:00), (C07D487/22, 257:00, 235:00, 235:00, 235:00, 235:00)</p> <p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>														
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p> <p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D</p> <p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p> <p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data</p>														
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 3 481 945 A (NICHOLS L D ET AL) 2. Dezember 1969 (1969-12-02) das ganze Dokument ---</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 180 821 A (OBERMAYER A S ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) das ganze Dokument ---</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>TAUER E: "Preparation of new cyclic quaterbenzoxazole and -imidazole derivatives" SYNTHESIS, Nr. 6, 1. Mai 2002 (2002-05-01), Seiten 723-725, XP002239393 das ganze Dokument --- -/--</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	US 3 481 945 A (NICHOLS L D ET AL) 2. Dezember 1969 (1969-12-02) das ganze Dokument ---	1-7	X	US 5 180 821 A (OBERMAYER A S ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) das ganze Dokument ---	1-7	P, X	TAUER E: "Preparation of new cyclic quaterbenzoxazole and -imidazole derivatives" SYNTHESIS, Nr. 6, 1. Mai 2002 (2002-05-01), Seiten 723-725, XP002239393 das ganze Dokument --- -/--	1-8
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
X	US 3 481 945 A (NICHOLS L D ET AL) 2. Dezember 1969 (1969-12-02) das ganze Dokument ---	1-7												
X	US 5 180 821 A (OBERMAYER A S ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) das ganze Dokument ---	1-7												
P, X	TAUER E: "Preparation of new cyclic quaterbenzoxazole and -imidazole derivatives" SYNTHESIS, Nr. 6, 1. Mai 2002 (2002-05-01), Seiten 723-725, XP002239393 das ganze Dokument --- -/--	1-8												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>														
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>														
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>25. April 2003</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>15/05/2003</p>												
<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde</p> <p>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</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Allard, M</p>												

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01490

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 3, 16. Januar 1967 (1967-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 10869b, GITINA R M ET AL: "Synthesis of benzoxazoles from imino esters. II. 2,2'-Dialkyl(aryl) substituted 6,6'-dibenzoxazoles and poly-benzoxazoles" Seite 1051; XP002239394 Zusammenfassung & VYSOKOMOLEKUL. SOEDIN., Bd. 8, Nr. 9, 1966, Seiten 1535-1538, ---	8
X	US 3 575 996 A (LIECHTI P ET AL) 20. April 1971 (1971-04-20) das ganze Dokument -----	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01490

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3481945 A	02-12-1969	KEINE	
US 5180821 A	19-01-1993	KEINE	
US 3575996 A	20-04-1971	CH 476793 A	15-08-1969
		BE 668948 A	28-02-1966
		DE 1294921 B	14-05-1969
		FR 1455330 A	01-04-1966
		GB 1115614 A	29-05-1968
		NL 6511362 A , B	02-03-1966
		SE 331076 B	14-12-1970
		AT 257530 B	10-10-1967