

(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
24. Februar 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/016944 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 15/00**,
C07C 69/712, C08F 290/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BOEHRINGER INGEL-
HEIM INTERNATIONAL GMBH**; Binger Strasse 173,
55216 Ingelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008388

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2004 (23.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 35 416.6 2. August 2003 (02.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von DE, US): **BOEHRINGER INGELHEIM INTER-
NATIONAL GMBH** [DE/DE]; Binger Strasse 173, 55216
Ingelheim (DE).

(71) Anmelder (nur für DE): **BOEHRINGER INGELHEIM
PHARMA GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Binger Strasse
173, 55216 Ingelheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ARLT, Dieter**
[DE/DE]; Papenhauser Str. 10, 32657 Lemgo (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

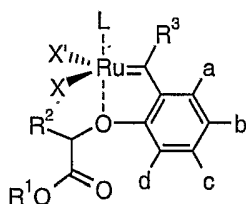
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: NOVEL METATHESIS CATALYSTS

(54) Bezeichnung: NEUE METATHESEKATALYSATOREN



(1)

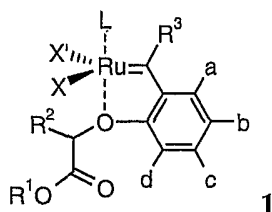
(57) Abstract: The invention relates to novel compounds of formula (1), the preparation thereof, intermediate products for the preparation thereof, and the use of the compounds of formula (1) as catalysts in different metathesis reactions. Said novel metathesis catalysts are obtained from easily accessible starting products, have a high level of activity, and can be used for any type of metathesis reaction.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel (1), ihre Darstellung, Zwischenprodukte der Darstellung und der Einsatz der Verbindungen der Formel (1) als Katalysatoren bei verschiedenen Metathesereaktionen. Die neuen Metathesekatalysatoren, die aus einfach zugänglichen Vorprodukten erhalten werden, besitzen eine hohe Aktivität und sind für jede Art von Metathesereaktion einsetzbar.

WO 2005/016944 A1

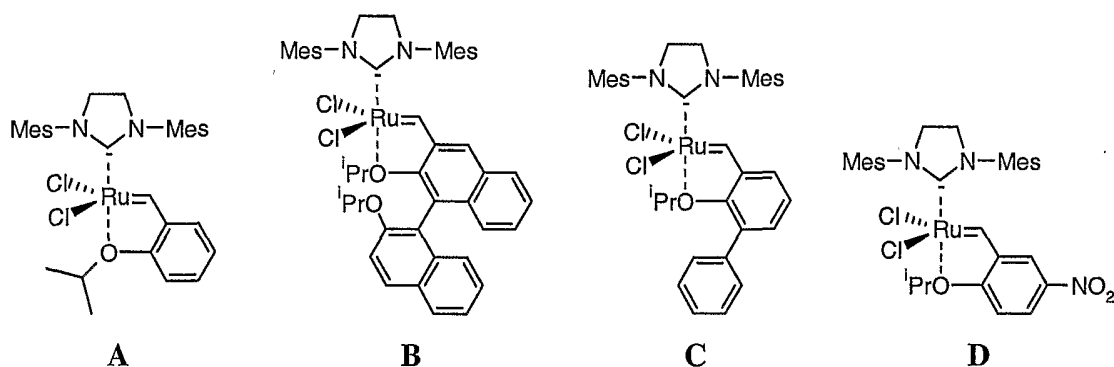
NEUE METATHESEKATALYSATOREN

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel **1**, ihre Darstellung, Zwischenprodukte zur Darstellung und der Einsatz der Verbindungen der Formel **1** als Katalysatoren bei verschiedenen Metathesereaktionen



HINTERGRUND DER ERFINDUNG

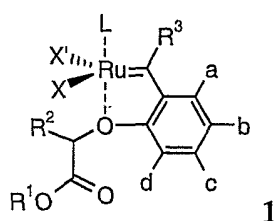
Rutheniumkomplexe der Formel **A** sind aus WO 02/14376 A2 bekannt und werden als aktive, luftstabile und zurückgewinnbaren Metathesekatalysatoren beschreiben. Es sind weiterhin Katalysatoren dieser Art bekannt geworden, (Angew. Chem. 2002, 114, Nr.5, 832-834; Angew. Chem. 2002, 114, Nr.13, 2509-2511; Angew. Chem. 2002, 114, Nr. 21, 4210-4212), die durch die Formeln **B**, **C** und **D** beschrieben werden, die eine noch höhere Aktivität als **A** besitzen.



Die Verbesserung der Aktivität von **B**, **C** und **D** im Vergleich mit **A** wird auf sterische und elektronische Effekte der Substituenten am Phenylkern des Isopropoxy-phenylmethylen-Liganden zurückgeführt. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine hohe Aktivitätssteigerung von Metathesekatalysatoren des Typs **A** durch eine spezielle Veränderung des aliphatischen Anteiles der Ethergruppe zu erreichen ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Ruthenium-Komplexe der Formel 1 und ihre Verwendung als Metathesekatalysatoren,



worin

- | | |
|----------------|---|
| X und X' | anionische Liganden; bevorzugt Halogen, besonders bevorzugt Cl oder Br; |
| L | neutraler Ligand; |
| a, b, c, d | unabhängig voneinander H, -NO ₂ , C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₁₋₁₂ -Alkoxy oder Phenyl, wobei Phenyl gegebenenfalls mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe C ₁₋₆ -Alkyl und C ₁₋₆ -Alkoxy substituiert sein kann; |
| R ¹ | C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₈ -Aralkyl, Aryl; |
| R ² | H, C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₈ -Aralkyl, Aryl; |
| R ³ | H, C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₂₋₁₂ -Alkenyl, C ₂₋₁₂ -Alkynyl, Aryl; |

bedeuten. Bevorzugt sind hierbei die Verbindungen der Formel 1, worin

- | | |
|----------------|---|
| X und X' | Halogen; |
| L | neutraler Ligand; |
| a, b, c, d | unabhängig voneinander H, -NO ₂ , C ₁₋₆ -Alkyl, C ₁₋₆ -Alkoxy oder Phenyl, wobei Phenyl gegebenenfalls mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe C ₁₋₄ -Alkyl und C ₁₋₄ -Alkoxy substituiert sein kann; |
| R ¹ | C ₁₋₆ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₁ -Aralkyl, Aryl; |
| R ² | H, C ₁₋₆ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₁ -Aralkyl, Aryl; |
| R ³ | H, C ₁₋₆ -Alkyl, C ₂₋₆ -Alkenyl, C ₂₋₆ -Alkynyl, Aryl; |

bedeuten, wovon besonders bevorzugt die Verbindungen der Formel 1 sind, worin

- | | |
|----------|-------------------|
| X und X' | Cl oder Br; |
| L | neutraler Ligand; |

a, b, c, d	unabhängig voneinander H, -NO ₂ , Methyl, Ethyl, <i>iso</i> -Propyl, Methoxy, oder Phenyl, wobei Phenyl gegebenenfalls mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe Methyl und Methoxy substituiert sein kann;
R ¹	Methyl, Ethyl, n-Propyl, <i>iso</i> -Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Heptyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, 2,4-Dimethylcyclohexyl Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, Phenyl, o-, m-, p-Tolyl und 3,5-Dimethylphenyl.
R ²	H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, <i>iso</i> -Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Heptyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, 2,4-Dimethylcyclohexyl Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, Phenyl, o-, m-, p-Tolyl und 3,5-Dimethylphenyl.
R ³	H, Methyl, Ethyl, Phenyl

bedeuten. Von den oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel **1** sind diejenigen besonders bevorzugt, in denen R¹, R², R³, X, X' und L die genannten Bedeutungen haben können und

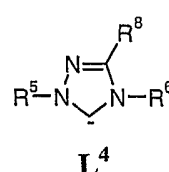
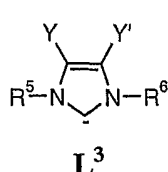
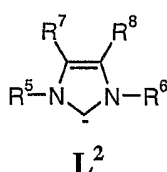
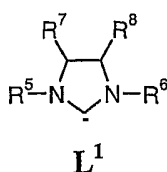
a, b, c	H; und
d	Phenyl mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe C ₁₋₆ -Alkyl und C ₁₋₆ -Alkoxy substituiert sein kann;

oder

a, c, d	H; und
b	-NO ₂ ;

bedeuten. Weiterhin sind von den oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel **1** diejenigen besonders bevorzugt, in denen R¹, R², R³, X, X', a, b, c und d die genannten Bedeutungen haben können und

L P(R⁴)₃ oder ein Liganden der Formel L¹, L², L³ oder L⁴ bedeutet, worin

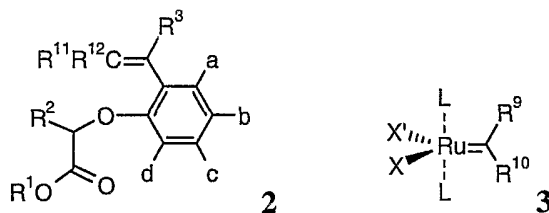


R^4	C_{1-6} -Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
R^5 und R^6	unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl oder Aryl;
R^7 und R^8	unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl, C_{2-6} -Alkenyl oder Aryl; oder
R^7 und R^8	zusammen eine 3- oder 4-gliedrige Alkylenbrücke bilden; und
Y und Y'	Halogen; bevorzugt Cl oder Br bedeutet.

Am meisten bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel 1, worin

X und X'	Cl;
L	L^1 ;
a, b, c, d	H;
R^1	Methyl;
R^2	Methyl;
R^3	H;
R^5 und R^6	Mesityl
R^7 und R^8	H;

bedeutet. Die neuen Verbindungen der Formel 1 werden durch Umsetzung von Präliganden der Formel 2 mit Ruthenium-Komplexen der Formel 3 erhalten.

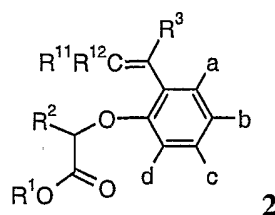


wobei R^3 , a, b, c und d die für Formel 1 angegebene Bedeutung haben und

R^1	C_{1-12} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-18} -Aralkyl, Aryl; bevorzugt C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-11} -Aralkyl, Aryl;
R^2	H, C_{1-12} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-18} -Aralkyl, Aryl; bevorzugt C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-11} -Aralkyl, Aryl;
R^{11} und R^{12}	unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen substituiert, oder Aryl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen oder C_{1-6} -Alkyl substituiert; bevorzugt H, C_{1-6} -Alkyl oder Aryl; besonders und

- L neutraler Ligand; bevorzugt L^1 , L^2 , L^3 oder L^4 ;
 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen substituiert, oder Aryl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen oder C_{1-6} -Alkyl substituiert; bevorzugt H, C_{1-6} -Alkyl oder Aryl; und

bedeuten, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methyl bedeuten können. Deshalb ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine Verbindung der Formel 2,



worin R^3 , a, b, c und d die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben; und

- R^1 C_{1-12} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-18} -Aralkyl, Aryl;
 R^2 H, C_{1-12} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-18} -Aralkyl, Aryl;
 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen substituiert, oder Aryl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen oder C_{1-6} -Alkyl substituiert;

bedeuten, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methyl bedeuten können. Bevorzugt sind hierbei die Verbindungen der Formel 2, worin

- R^1 C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-11} -Aralkyl, Aryl;
 R^2 H, C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, C_{7-11} -Aralkyl, Aryl;
 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander H, C_{1-4} -Alkyl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen substituiert, oder Aryl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen oder Methyl substituiert;

bedeuten, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methyl bedeuten können. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel 2, worin

- R^1 Methyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl;
 R^2 H, Methyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl;
 R^{11} H;

R^{12} H oder Methyl;

bedeuten, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methyl bedeuten können.

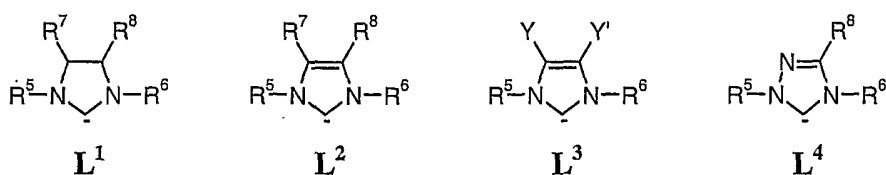
Die gezeigten Liganden und Komplexe können als reine Enantiomere oder Enantiomerenpaare auftreten. Im Rahmen der Erfindung sind deshalb zusätzlich zu etwaigen Racematen ebenfalls die reine Enantiomere enthalten, die durch das Stereozentrum die Enantiomerie während der Katalyse auf ein Substrat übertragen können.

Ein zusätzlicher Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung von Metathesereaktionen, in dem zwei Verbindungen zur Reaktion gebracht werden, die je eine olefinische Doppelbindung enthalten oder eine der Verbindungen mindestens zwei olefinische Doppelbindungen enthält und in dem als Katalysator eine der oben genannten Verbindungen der Formel 1 verwendet wird, bzw. ein Verfahren zur Durchführung einer Ringschlussmetathese (RCM) oder einer Kreuzmetathese (CM) an dem eine Verbindung, die zwei olefinische Doppelbindungen enthält, als Substrat und eine der Verbindungen der Formel 1 als Katalysator beteiligt ist.

VERWENDETE BEGRIFFE UND DEFINITIONEN

Unter einem "anionischen Liganden" (X oder X') werden im Rahmen der Erfindung negativ geladene Moleküle oder Atome mit Elektronendonoreigenschaften verstanden. Beispielfür hierfür seien hier Halogene, wie Fluor Chlor, Brom oder Iod genannt.

Unter einem "neutralen Liganden" (L) werden im Rahmen der Erfindung ungeladene oder ladungsneutral erscheinende Moleküle oder Atome mit Elektronendonoreigenschaften verstanden. Beispielfür seien hier tertiäre Phosphine, die aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffreste enthalten wie Trioctylphosphin, Tridodecylphosphin, Tricyclohexylphosphin. Tris-(2-methylcyclohexyl)phosphin und Tris-(o-tolyl) phosphin genannt. Als besonders bevorzugte neutrale Liganden seien NHC-Liganden genannt wie z.B. die durch die Formeln L^1 , L^2 , L^3 und L^4 beschriebenen Verbindungen:



worin

- R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H, C_{1-6} -Alkyl oder Aryl stehen,
 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H, C_{1-6} -Alkyl, C_{1-6} -Alkenyl oder Aryl stehen
oder zusammen eine 3- oder 4-gliedrige Alkylenbrücke bilden und
Y und Y' für Halogen stehen.

Unter dem Begriff " C_{1-12} -Alkyl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen verstanden, dem entsprechend werden unter dem Begriff " C_{1-6} -Alkyl" verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden und unter dem Begriff " C_{1-4} -Alkyl" verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispielsweise werden hierfür genannt: Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *neo*-Pentyl oder Hexyl. Gegebenenfalls werden für vorstehend genannten Gruppen auch die Abkürzungen Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, etc. verwendet. Sofern nicht anders beschrieben, umfassen die Definitionen Propyl, Butyl, Pentyl und Hexyl alle denkbaren isomeren Formen der jeweiligen Reste. So umfasst beispielsweise Propyl *n*-Propyl und *iso*-Propyl, Butyl umfasst *iso*-Butyl, *sec*-Butyl und *tert*-Butyl etc.

Unter dem Begriff " C_{2-12} -Alkenyl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden verzweigte und unverzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen verstanden, soweit sie mindestens eine Doppelbindung aufweisen. Dem entsprechend werden unter dem Begriff " C_{2-6} -Alkenyl" Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden und unter dem Begriff " C_{2-4} -Alkenyl" verzweigte und unverzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden. Bevorzugt sind Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispielsweise werden hierfür genannt: Ethenyl oder Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, oder Hexenyl. Sofern nicht anders beschrieben, umfassen die Definitionen Propenyl, Butenyl, Pentenyl und Hexenyl alle denkbaren isomeren Formen der jeweiligen Reste. So umfasst beispielsweise Propenyl 1-Propenyl und 2-Propenyl, Butenyl umfasst 1-, 2- und 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl etc.

Unter dem Begriff " C_{2-12} -Alkynyl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden verzweigte und unverzweigte Alkynylgruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen verstanden, soweit sie mindestens eine Dreifachbindung aufweisen. Dem entsprechend werden unter dem Begriff " C_{2-6} -Alkynyl" Alkynylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden und unter dem Begriff " C_{2-4} -Alkynyl" verzweigte und unverzweigte Alkynylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden. Bevorzugt sind Alkynylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispielsweise werden hierfür genannt: Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, oder Hexinyl. Sofern nicht anders beschrieben, umfassen die Definitionen Propinyl, Butinyl, Pentinyl und Hexinyl alle denkbaren isomeren Formen der jeweiligen Reste. So umfasst beispielsweise Propinyl 1-Propinyl und 2-Propinyl, Butinyl umfasst 1-, 2- und 3-Butinyl, 1-Methyl-1-propinyl, 1-Methyl-2-propinyl etc.

Unter dem Begriff " C_{1-12} -Alkoxy" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden verzweigte und unverzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen verstanden, dem entsprechend werden unter dem Begriff " C_{1-6} -Alkoxy" verzweigte und unverzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden und unter dem Begriff " C_{1-4} -Alkoxy" verzweigte und unverzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden. Bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispielsweise werden hierfür genannt: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy. Gegebenenfalls werden für vorstehend genannten Gruppen auch die Abkürzungen MeO, EtO, PrO, etc. verwendet. Sofern nicht anders beschrieben, umfassen die Definitionen Propoxy, Butoxy und Pentoxy alle denkbaren isomeren Formen der jeweiligen Reste. So umfasst beispielsweise Propoxy *n*-Propoxy und *iso*-Propoxy, Butoxy umfasst *iso*-Butoxy, *sec*-Butoxy und *tert*-Butoxy etc.

Unter dem Begriff " C_{5-6} -Cycloalkyl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden cyclische Alkylgruppen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen verstanden. Beispielsweise werden hierfür genannt: Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Soweit nicht anders beschrieben, können die cyclischen Alkylgruppen substituiert sein mit einem oder mehreren Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Unter dem Begriff "Aryl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden aromatische Ringsysteme mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen verstanden. Beispielsweise werden hierfür genannt: Phenyl oder Naphthyl, bevorzugter Arylrest ist Phenyl. Soweit nicht anders beschreiben, können die Aromaten substituiert sein mit einem oder mehreren Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Unter dem Begriff "C₇₋₁₈-Aralkyl" (auch soweit sie Bestandteil anderer Reste sind) werden verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen verstanden, die mit einem aromatische Ringsysteme mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen substituiert sind, entsprechend werden unter dem Begriff "C₇₋₁₁-Aralkyl" verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden, die mit einem aromatische Ringsysteme mit 6 Kohlenstoffatomen substituiert sind. Beispielsweise werden hierfür genannt: Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl. Soweit nicht anders beschreiben, können die Aromaten substituiert sein mit einem oder mehreren Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom und Jod.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Umsetzung der Ruthenium-Komplexe der Formel **3** mit den Präliganden der Formel **2** wird in inerten Lösungsmitteln, z.B. CH₂Cl₂ bei ca. 0° bis 80° C ausgeführt. Vorteilhaft ist der Zusatz von CuCl zum Reaktionsgemisch. Die Reaktionspartner werden i. a. in äquivalenten Mengen eingesetzt, zur Erhöhung der Ausbeute kann aber auch die jeweils wertvollere Komponente im Unterschuss eingesetzt werden. Es kann auch zweckmäßig sein, den Komplex der Formel **3** aus anderen Rutheniumverbindungen und Ligandvorprodukten, z.B. Dihydroimidazoliniumsalzen, in situ zu erzeugen, um über die daraus entstehenden Komplexe der Formel **3** zu den neuen Metathesekatalysatoren der Formel **1** mit der jeweils gewünschten Ligandenkombination zu gelangen.

Die durch Ligandenaustauschreaktion hergestellten Metathesekatalysatoren der Formel **1** können von anderen Reaktionsprodukten, die in dem Reaktionsgemisch unlöslich sind, durch Filtration ihrer Lösung abgetrennt und nach Einengen der Lösung durch Chromatographie oder Kristallisation in reiner Form gewonnen werden. Es ist aber auch möglich, die Rohprodukte oder die in situ erzeugten Katalysatoren direkt zur Ausführung von Metathesereaktionen einzusetzen.

Die Präliganden der Formel 2 können in an sich bekannter Weise aus aromatischen Aldehyden, die entsprechende Substituenten enthalten, durch Olefinierungsreaktionen, z. B. durch Umsetzung mit Phosphor-Yliden nach Wittig hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist ein neues Kombinationsverfahren, das von ggf. entsprechend substituierten Phenylallylthern ausgeht, die durch Claisen-Umlagerung und katalytische Doppelbindungsisomerisierung zu ggf. entsprechend substituierten 2-Alkenyl-phenolen führt, die nachfolgend durch Alkylierung mit α -Halogencarbonsäureestern zu Verbindungen der Formel 2 umgesetzt werden.

Die Alkylierung von Phenolen zu Alkyl-phenylethern ist dem Fachmann wohlbekannt, sie wird üblicherweise in Lösungsmittel in Gegenwart basischer Stoffe durch Umsetzung mit nucleophilen Reagenzien ausgeführt. Die Umsetzung mit α -Halogencarbonsäureestern verläuft besonders glatt und mit guten Ausbeuten. Als Lösungsmittel kommen z. B. Alkohole wie Ethanol oder aprotische polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid in Frage. Die Alkylierung kann auch unter Phasentransferbedingungen ausgeführt werden. Als basische Stoffe seien Alkalicarbonate genannt, ebenso können die Alkalisalze der Zwischenprodukte, die eine freie aromatisch gebundene OH-Gruppe enthalten, für diese Umsetzung verwendet werden.

Zur Erläuterung der Synthesesequenz, die bevorzugt für die Herstellung von Verbindungen der Formel 2 angewendet wird, sei als konkretes Beispiel die Herstellung von (3-Propenyl-biphen-2-yl) (1-methoxycarbonyl-ethyl)ether beschrieben:

Ausgehend von 2-Hydroxybiphenyl wird durch Alkylierung mit Allylchlorid in DMF als Lösungsmittel in Gegenwart von Kaliumcarbonat 2-Allyloxy-biphenyl erhalten. Durch thermische Umlagerung bei 190° C in Trichlorbenzol wird anschließend 3-Allyl-2-hydroxy-biphenyl gewonnen, das katalytisch ($\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in ethanolischer Lösung in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure zu einem E/Z-Gemisch von 3-Propenyl-2-hydroxybiphenyl umgelagert wird. Alkylierung dieses Zwischenproduktes mit 2-Brompropionsäuremethylester ergibt den Präliganden (3-Propenyl-biphen-2-yl)(1-methoxycarbonyl-ethyl)ether.

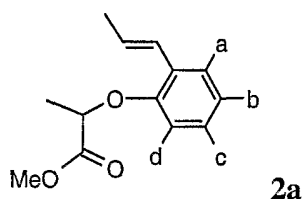
Die Verbindungen der Formel 1 sind hochaktive Metathesekatalysatoren, die mit Erfolg auch für die Durchführung schwierig verlaufender Metathesereaktionen eingesetzt werden können, wobei alle Arten dieser Reaktionen, (RCM, CM, ROMP etc.), einbezogen sind.

BEISPIEL 1

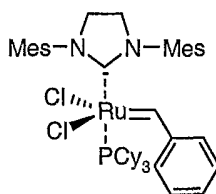
Herstellung eines Metathese-Katalysators der Formel **1a**.

1.1) Herstellung des neuen Präliganden der Formel **2a**:

Eine Mischung von 500 mg (3,72 mmol) 2-Propenylphenol (E/Z-Gemisch), hergestellt durch Claisen-Umlagerung von Phenylallylether und nachfolgende Doppelbindungsisomerisierung, 1,02 g Kaliumcarbonat (0,74 mmol) und 745 mg rac. 2-Brompropionsäuremethylester (4,46 mmol) und 10 ml Dimethylformamid wurde über Nacht bei RT und anschließend 4 Stunden bei 80° C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend zu 40 ml Wasser gegeben und dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 5%iger Natronlauge gewaschen, abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet u. eingedampft. Man erhielt 685 mg (83,6% d.Th.) nahezu reinen 2-(2-Propenyl-phenyloxy)propionsäuremethylester.

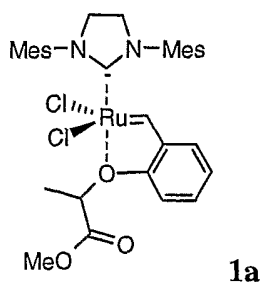
1.2) Herstellung des Metathesekatalysators der Formel **1a**.

In einem Schlenkrohr wurden 424 mg (0,5 mmol) Grubbskatalysator, 2. Generation,



und 59 mg CuCl (0,6 mmol) vorgelegt, Unter Argon wurde die Lösung von 134 mg (0,6 mmol) 2-(2-Propenyl-phenyloxy)propionsäuremethylester, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, zugegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde bei 40° C gerührt, danach i.V. eingengt, der Rückstand mit 20 ml Ethylacetat aufgenommen u. die erhaltene trübe Lösung filtriert. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde durch zweimalige Chromatographie gereinigt, (Kieselgel Merck Typ 9385, 1.Eluent AcOEt / Cyclohexan 3:7, 2.Eluent AcOEt / Cyclohexan 1:1). Es wurden 193 mg (58 % d. Th.) Reinprodukt erhalten. HRMS(El): C₃₂H₃₈N₂O₃Cl₂Ru

Berechnet: [M⁺]670.13030, gef.: 670.13467



BEISPIEL 2

Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators der Formel **1a** und Vergleich seiner Aktivität mit dem bekannten Katalysator der Formel **A** (siehe oben).

2.1) Ringschlussmetathese (RCM) unter Verwendung von **1a**:

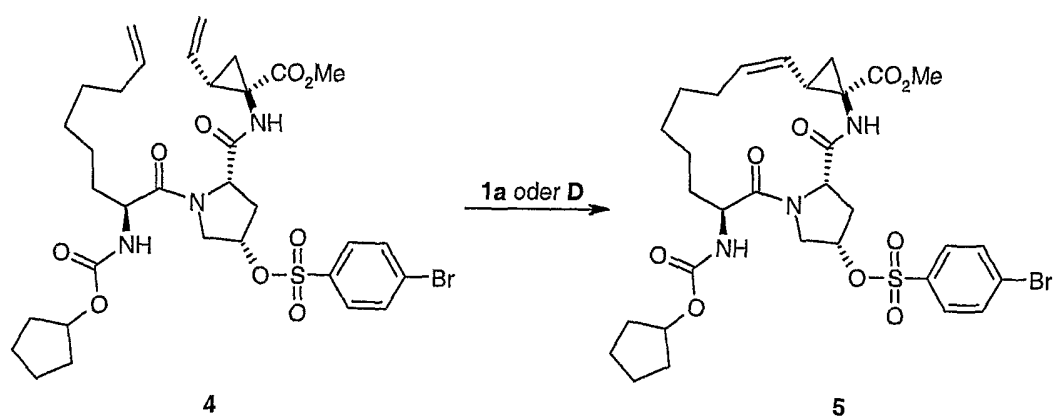
Zu einer Lösung von 100 mg (0,4 mmol) Allyl-methallyl-malonsäurediethylester (Substrat) in 20 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 2,7mg (0,004 mmol) des nach Beispiel 1 erhaltenen Katalysators **1a** in 1 ml Dichlormethan bei 25°C hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wurde eine Probe entnommen, der Katalysator durch Zugabe von Ethylvinylether zerstört und die Probe gaschromatographisch analysiert, (Vergleich mit Substrat und in bekannter Weise hergestelltem Ringschlussprodukt). Der Umsatz des Substrates zum Metatheseprodukt (1,1-Bis-ethoxycarbonyl-3-methyl-cyclopent-3-en) betrug 89%.

2.2) RCM unter Verwendung des bekannten Katalysators der Formel **A**:

In gleicher Weise wie im Beispiel 2.1 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 2,5 Mol% des bekannten Katalysators **A**, wurde das gleiche Substrat umgesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung ergab, dass der Umsatz zum Ringschlussprodukt 18% betrug.

BEISPIEL 3

Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators der Formel **1a** und Vergleich seiner Aktivität mit dem bekannten Katalysator der Formel **D** (siehe oben).



4 wird in 10 ml entgastem Toluol gelöst und auf 80°C erhitzt, frisch hergestellter Katalysator wird unter Stickstoff zugegeben (1st) und die entstandene Mischung für 60 min bei 80°C gerührt. Die Umsetzung wird per HPLC geprüft und eine weitere Menge des Katalysators zugegeben (2nd). Nach weiteren 60 min wird die Umsetzung noch einmal per HPLC geprüft.

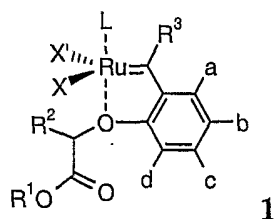
Figur 1 zeigt die Cyclisierungsgeschwindigkeit von **4** (T = 0 min:0,4 mol%; T = 60 min:0,2 mol%). Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einer HPLC Analyse wobei das Ergebnis mit dem bekannten Katalysator der Formel **D** verglichen wird. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038).

Table 1

Katalysator	1 st [mol%]	4 [mol]	Toluol [ml]	Umsetzung [%Peak at 200nm]	
	2 nd [mol%]			5 [60 min] 5 [120 min]	4 [60 min] 4 [120 min]
1a	0,4	0,0075	554	82,8	
	0,2			94,6	
D	0,4	0,015	1008	77,4	22,6
	0,2			92,8	7,2

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel 1, worin



X und X'	anionische Liganden;
L	neutraler Ligand;
a, b, c, d	unabhängig voneinander H, -NO ₂ , C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₁₋₁₂ -Alkoxy oder Phenyl, wobei Phenyl gegebenenfalls mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe C ₁₋₆ -Alkyl und C ₁₋₆ -Alkoxy substituiert sein kann;
R ¹	C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₈ -Aralkyl, Aryl;
R ²	H, C ₁₋₁₂ -Alkyl, C ₅₋₆ -Cycloalkyl, C ₇₋₁₈ -Aralkyl, Aryl;
R ³	H, C ₁₋₂₀ -Alkyl, C ₂₋₂₀ -Alkenyl, C ₂₋₂₀ -Alkynyl, Aryl;

bedeuten.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel 1 nach Anspruch 1, worin

a, b, c	H; und
d	Phenyl mit einem Rest ausgewählt aus der Gruppe C ₁₋₆ -Alkyl und C ₁₋₆ -Alkoxy substituiert;

bedeuten.

3. Verbindungen der allgemeinen Formel 1 nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 oder 2, worin

a, c, d	H; und
b	-NO ₂ ;

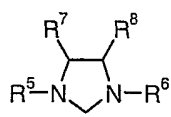
bedeuten.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel **1** nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1-3, worin

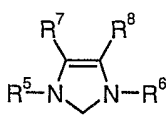
L für einen Liganden der Formel $P(R^4)_3$ steht, worin R^4 C_{1-6} -Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl

bedeutet.

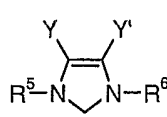
5. Verbindungen der allgemeinen Formel **1** nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1-3, worin L ein Liganden der Formel L^1 , L^2 , L^3 oder L^4 bedeutet,



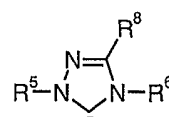
L^1



L^2



L^3



L^4

worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl oder Aryl;

R^7 und R^8 unabhängig voneinander H, C_{1-6} -Alkyl, C_{2-6} -Alkenyl oder Aryl; oder

R^7 und R^8 zusammen eine 3- oder 4-gliedrige Alkylenbrücke bilden; und

Y und Y' Halogen;

bedeuten.

6. Verbindungen der allgemeinen Formel **1** nach Anspruch 5, worin

X und X' Cl;

L L^1 ;

a, b, c, d H;

R^1 Methyl;

R^2 Methyl;

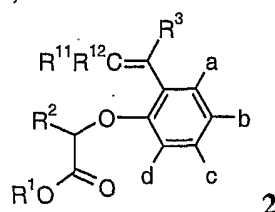
R^3 H;

R^5 und R^6 Mesityl

R^7 und R^8 H;

bedeutet.

7. Verbindungen der Formel 2,



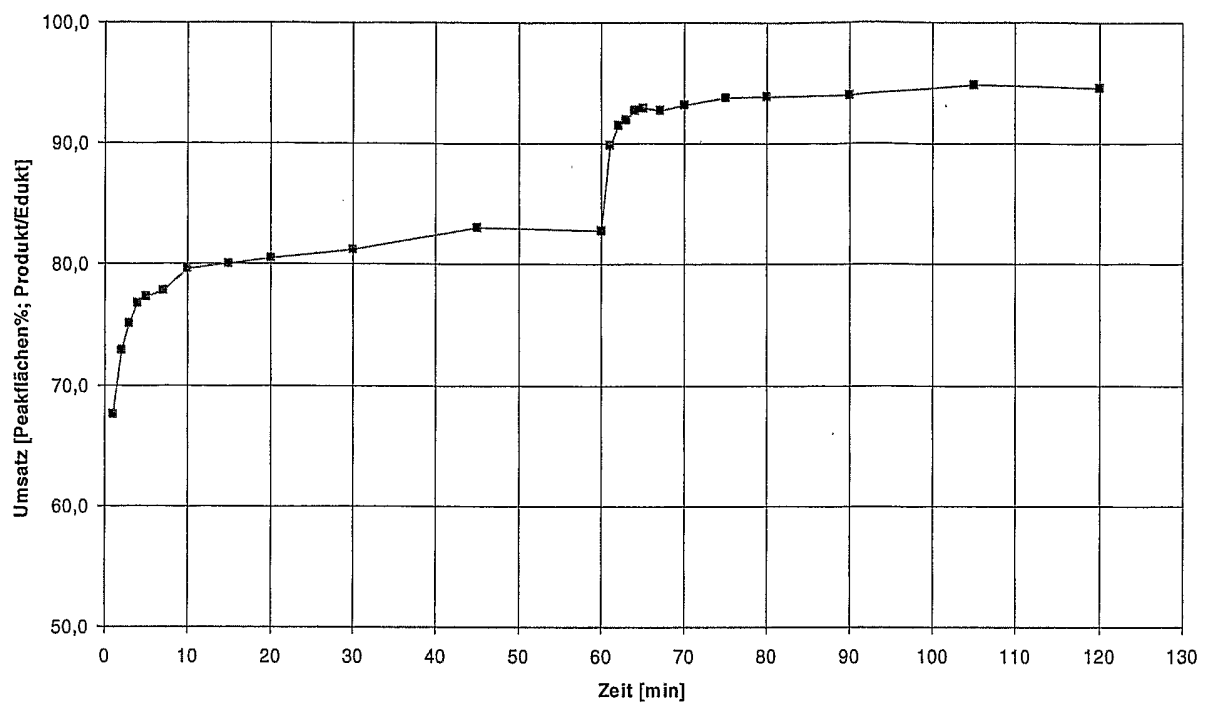
worin R^3 , a, b, c und d die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben; und

R^1 C₁₋₁₂-Alkyl, C₅₋₆-Cycloalkyl, C₇₋₁₈-Aralkyl, Aryl;
 R^2 H, C₁₋₁₂-Alkyl, C₅₋₆-Cycloalkyl, C₇₋₁₈-Aralkyl, Aryl;
 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander H, C₁₋₆-Alkyl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen substituiert, oder Aryl, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen oder C₁₋₆-Alkyl substituiert;

bedeuten, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methyl bedeuten können.

8. Verfahren zur Durchführung von Metathesereaktionen, in dem zwei Verbindungen zur Reaktion gebracht werden, die je eine olefinische Doppelbindung enthalten oder eine der Verbindungen mindestens zwei olefinische Doppelbindungen enthält und in dem als Katalysator eine der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 verwendet wird.
9. Verfahren zur Durchführung einer Ringschlussmetathese (RCM) oder einer Kreuzmetathese (CM) an dem eine Verbindung, die zwei olefinische Doppelbindungen enthält, als Substrat und eine der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Katalysator beteiligt ist.

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F15/00 C07C69/712 C08F290/00

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 C07F C07C C08F

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)

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	AHMAD-JUNAN, S. ASIAH ET AL: "Aryloxymethyl radical cyclizations mimicking biological carbon-carbon bond formation to methoxy groups" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1: ORGANIC AND BIO-ORGANIC CHEMISTRY (1972-1999), vol. 18, 1992, pages 2313-2320, XP002302739 ISSN: 0300-922X Seite 2316: Verbindung 36 --- -/--	7

☒ 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2004

Date of mailing of the international search report

24/11/2004

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

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WYRZYKIEWICZ, ELZBIETA ET AL: "N-(E)-2-stilbenyloxymethylenecarbonyl substituted hydrazones of ortho-, meta-, and para-hydroxybenzaldehydes" retrieved from STN Database accession no. 134:131292 XP002302742 abstract & BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES, CHEMISTRY , vol. 48, no. 3, 2000, pages 213-229, ISSN: 0239-7285	7
X	TIETZE, LUTZ F. ET AL: "Intra- and intermolecular hetero-Diels-Alder reactions. 17. Intramolecular hetero-Diels-Alder reaction of alkylidene- and benzylidenepyrazolones and benzylideneisoxazolones. Investigations toward the conformation of the transition state" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , vol. 53, no. 4, 1988, pages 810-820, XP002302740 ISSN: 0022-3263 Seite 819	7
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Addition reactions of unsaturated compounds" retrieved from STN Database accession no. 102:8602 XP002302743 abstract & JP 59 118721 A2 (NIPPON ZEON CO., LTD., JAPAN) 9 July 1984 (1984-07-09)	7
	--- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PANARIN, E. F. ET AL: "Derivatives of o-vinylphenol. Synthesis of .alpha.-(o-vinylphenoxy) carboxylic acids" retrieved from STN Database accession no. 85:20772 XP002302744 abstract & DEPOSITED DOC. , VINITI 5598-73, 5 PP. AVAIL.: BLLD, 1973, ---	7
A	WO 02/14376 A (GRAY BRIAN LAWRENCE ; GARBER STEVEN (US); FOURKAS JOHN T (US); HOVEYDA) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application the whole document ---	1-9
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NEWSOROFF, G. P. ET AL: "Nuclear magnetic resonance spectra of .alpha.,.beta.,.beta.- trimethylstyrenes" retrieved from STN Database accession no. 65:90114 XP002302838 abstract & AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY , vol. 19, no. 9, 1966, pages 1667-1675, ISSN: 0004-9425 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59118721	A2	09-07-1984	JP 1623685 C	18-11-1991
			JP 2041522 B	18-09-1990
			JP 59118721 A	09-07-1984
			US 4654435 A	31-03-1987
WO 0214376	A	21-02-2002	AU 8477301 A	25-02-2002
			CA 2419485 A1	21-02-2002
			EP 1313559 A2	28-05-2003
			JP 2004506755 T	04-03-2004
			WO 0214376 A2	21-02-2002
			US 2002107138 A1	08-08-2002
			ZA 200301072 A	19-02-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F15/00 C07C69/712 C08F290/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C07C C08F

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)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AHMAD-JUNAN, S. ASIAH ET AL: "Aryloxymethyl radical cyclizations mimicking biological carbon-carbon bond formation to methoxy groups" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1: ORGANIC AND BIO-ORGANIC CHEMISTRY (1972-1999), Bd. 18, 1992, Seiten 2313-2320, XP002302739 ISSN: 0300-922X Seite 2316: Verbindung 36 --- -/--	7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie
^o 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2004

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

Rinkel, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WYRZYKIEWICZ, ELZBIETA ET AL: "N-(E)-2-stilbenyloxymethylenecarbonyl substituted hydrazones of ortho-, meta-, and para-hydroxybenzaldehydes" retrieved from STN Database accession no. 134:131292 XP002302742 Zusammenfassung & BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES, CHEMISTRY , Bd. 48, Nr. 3, 2000, Seiten 213-229, ISSN: 0239-7285	7
X	TIETZE, LUTZ F. ET AL: "Intra- and intermolecular hetero-Diels-Alder reactions. 17. Intramolecular hetero-Diels-Alder reaction of alkylidene- and benzyldenepyrazolones and benzyldeneisoxazolones. Investigations toward the conformation of the transition state" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , Bd. 53, Nr. 4, 1988, Seiten 810-820, XP002302740 ISSN: 0022-3263 Seite 819	7
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Addition reactions of unsaturated compounds" retrieved from STN Database accession no. 102:8602 XP002302743 Zusammenfassung & JP 59 118721 A2 (NIPPON ZEON CO., LTD., JAPAN) 9. Juli 1984 (1984-07-09)	7

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PANARIN, E. F. ET AL: "Derivatives of o-vinylphenol. Synthesis of .alpha.-(o-vinylphenoxy) carboxylic acids" retrieved from STN Database accession no. 85:20772 XP002302744 Zusammenfassung & DEPOSITED DOC. , VINITI 5598-73, 5 PP. AVAIL.: BLLD, 1973,	7
A	WO 02/14376 A (GRAY BRIAN LAWRENCE ; GARBER STEVEN (US); FOURKAS JOHN T (US); HOVEYDA) 21. Februar 2002 (2002-02-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NEWSOROFF, G. P. ET AL: "Nuclear magnetic resonance spectra of .alpha.,.beta.,.beta.- trimethylstyrenes" retrieved from STN Database accession no. 65:90114 XP002302838 Zusammenfassung & AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY , Bd. 19, Nr. 9, 1966, Seiten 1667-1675, ISSN: 0004-9425	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 59118721 A2	09-07-1984	JP 1623685 C	18-11-1991
		JP 2041522 B	18-09-1990
		JP 59118721 A	09-07-1984
		US 4654435 A	31-03-1987
WO 0214376 A	21-02-2002	AU 8477301 A	25-02-2002
		CA 2419485 A1	21-02-2002
		EP 1313559 A2	28-05-2003
		JP 2004506755 T	04-03-2004
		WO 0214376 A2	21-02-2002
		US 2002107138 A1	08-08-2002
		ZA 200301072 A	19-02-2004