

(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
28. Dezember 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/136135 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 201/12 (2006.01) C07D 333/08 (2006.01)
C07C 253/30 (2006.01) C07C 315/04 (2006.01)
C07C 255/64 (2006.01) C07C 317/14 (2006.01)
C07C 41/30 (2006.01) C07C 209/68 (2006.01)
C07C 1/32 (2006.01) C07C 231/12 (2006.01)
C07C 15/52 (2006.01) C07C 45/65 (2006.01)
C07C 17/26 (2006.01) C07C 49/84 (2006.01)
C07C 25/18 (2006.01)

Chemie, RWTH Aachen, Worringer Weg 1, 52074 Aachen (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, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2006/001014

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. Mai 2006 (10.05.2006)

(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, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 022 362.1 10. Mai 2005 (10.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 29. März 2007

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GOOSSEN, Lukas** [DE/DE]; Haspelstrasse 33, 67657 Kaiserslautern (DE).
DENG, Guo-Jun [CN/DE]; Institut für organische

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.

(54) Title: METHOD FOR DECARBOXYLATING C-C CROSS-LINKING OF CARBOXYLIC ACIDS WITH CARBON ELECTROPHILES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DECARBOXYLIERENDEN C-C VERKNÜPFUNG VON CARBONSÄUREN MIT KOHLENSTOFFELEKTROPHILEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for decarboxylating C-C cross-linking by reacting carboxylic salts with carbon electrophiles in the presence of transition metal compounds as catalysts. The method represents a decarboxylating cross-coupling of carboxylic acid salts with carbon electrophiles, wherein the catalyst contains two transition metals and/or transition metal compounds, from which one is present, preferably, in the oxidation step, which are different from each other by one unit, and catalyses a radical decarboxylation which is absorbed during the second oxidation steps, which are different from each other by two units and catalyses the two electron processes of a cross-linking reaction.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur decarboxylierenden C-C Verknüpfung durch Umsetzung von Carbonsäuresalzen mit Kohlenstoffelektrophilen in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren beansprucht. Das Verfahren stellt eine decarboxylierende Kreuzkupplung von Carbonsäuresalzen mit Kohlenstoffelektrophilen dar, worin der Katalysator zwei Übergangsmetalle bzw. Übergangsmetallverbindungen enthält, von denen eine bevorzugt in Oxidationsstufen vorliegt, die sich um eine Einheit voneinander unterscheiden, und somit eine radikalische Decarboxylierung katalysiert, während das zweite bevorzugt Oxidationsstufen annimmt, die sich um zwei Einheiten voneinander unterscheiden und somit die Zweielektronenprozesse einer Kreuzkupplungsreaktion katalysiert.

WO 2006/136135 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2006/001014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	C07C201/12	C07C253/30	C07C255/64	C07C41/30
	C07C15/52	C07C17/26	C07C25/18	C07D333/08
	C07C317/14	C07C209/68	C07C231/12	C07C45/65
				C07C1/32
				C07C315/04
				C07C49/84
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)				
C07C C07D C07B B01J				
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)				
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	M. NILSSON: "A NEW BIARYL SYNTHESIS ILLUSTRATING A CONNECTION BETWEEN THE ULLMANN BIARYL SYNTHESIS AND COPPER-CATALYSED DECARBOXYLATION" ACTA CHEM. SCAND., vol. 20, no. 2, 1966, pages 423-426, XP009075993 the whole document			1,16, 18-22
A	EP 0 606 065 A1 (HOECHST AG [DE]) 13 July 1994 (1994-07-13) the whole document			1-27
A	WO 97/33846 A (BASF AG [DE]; EICKEN KARL [DE]; GEBHARDT JOACHIM [DE]; RANG HARALD [DE]) 18 September 1997 (1997-09-18) the whole document			1-27
	----- -/-			
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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			Date of mailing of the international search report	
8 December 2006			19/12/2006	
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 Österle, Carmen	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2006/001014

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IIHAMA T ET AL: "REGIOSPECIFIC SYNTHESSES OF ALL ISOMERIC NITROFLUORENONES AND NITROFLUORENES BY TRANSITION METAL CATALYZED CROSS-COUPPLING REACTIONS" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, no. 3, 1 March 1989 (1989-03-01), pages 184-187, XP000022712 ISSN: 0039-7881 the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2006/001014

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0606065	A1	13-07-1994	AT 183732 T 15-09-1999
			AU 677247 B2 17-04-1997
			AU 5302994 A 14-07-1994
			BR 9400018 A 26-07-1994
			CA 2112795 A1 07-07-1994
			CN 1096511 A 21-12-1994
			CZ 9400014 A3 17-08-1994
			DK 606065 T3 13-03-2000
			ES 2136669 T3 01-12-1999
			FI 940032 A 07-07-1994
			GR 3031852 T3 29-02-2000
			HR 940001 A2 30-06-1996
			HU 67406 A2 28-04-1995
			JP 3586288 B2 10-11-2004
			JP 6234690 A 23-08-1994
			NO 940023 A 07-07-1994
			NZ 250577 A 24-02-1997
			PL 301778 A1 11-07-1994
			SI 9400003 A 30-09-1994
			SK 694 A3 10-08-1994
			ZA 9400018 A 18-08-1994
WO 9733846	A	18-09-1997	AT 209620 T 15-12-2001
			AU 713547 B2 02-12-1999
			AU 1925797 A 01-10-1997
			BR 9708047 A 27-07-1999
			CA 2248157 A1 18-09-1997
			CN 1213359 A 07-04-1999
			CZ 9802876 A3 13-01-1999
			DK 888261 T3 11-02-2002
			EA 1071 B1 30-10-2000
			EP 0888261 A1 07-01-1999
			ES 2169356 T3 01-07-2002
			HU 9902419 A2 29-11-1999
			IL 125841 A 14-08-2002
			JP 2001503379 T 13-03-2001
			PL 328663 A1 15-02-1999
			PT 888261 T 31-05-2002
			TW 429240 B 11-04-2001
			US 6087542 B1 11-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2006/001014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C201/12 C07C253/30 C07C255/64 C07C41/30 C07C1/32
C07C15/52 C07C17/26 C07C25/18 C07D333/08 C07C315/04
C07C317/14 C07C209/68 C07C231/12 C07C45/65 C07C49/84

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C C07D C07B B01J

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)

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. NILSSON: "A NEW BIARYL SYNTHESIS ILLUSTRATING A CONNECTION BETWEEN THE ULLMANN BIARYL SYNTHESIS AND COPPER-CATALYSED DECARBOXYLATION" ACTA CHEM. SCAND., Bd. 20, Nr. 2, 1966, Seiten 423-426, XP009075993 das ganze Dokument	1,16, 18-22
A	EP 0 606 065 A1 (HOECHST AG [DE]) 13. Juli 1994 (1994-07-13) das ganze Dokument	1-27
A	WO 97/33846 A (BASF AG [DE]; EICKEN KARL [DE]; GEBHARDT JOACHIM [DE]; RANG HARALD [DE]) 18. September 1997 (1997-09-18) das ganze Dokument	1-27



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

8. Dezember 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2006

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

Österle, Carmen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	IIHAMA T ET AL: "REGIOSPECIFIC SYNTHESSES OF ALL ISOMERIC NITROFLUORENONES AND NITROFLUORENES BY TRANSITION METAL CATALYZED CROSS-COUPPLING REACTIONS" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, Nr. 3, 1. März 1989 (1989-03-01), Seiten 184-187, XP000022712 ISSN: 0039-7881 das ganze Dokument	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2006/001014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0606065	A1	13-07-1994	AT 183732 T 15-09-1999
			AU 677247 B2 17-04-1997
			AU 5302994 A 14-07-1994
			BR 9400018 A 26-07-1994
			CA 2112795 A1 07-07-1994
			CN 1096511 A 21-12-1994
			CZ 9400014 A3 17-08-1994
			DK 606065 T3 13-03-2000
			ES 2136669 T3 01-12-1999
			FI 940032 A 07-07-1994
			GR 3031852 T3 29-02-2000
			HR 940001 A2 30-06-1996
			HU 67406 A2 28-04-1995
			JP 3586288 B2 10-11-2004
			JP 6234690 A 23-08-1994
			NO 940023 A 07-07-1994
			NZ 250577 A 24-02-1997
			PL 301778 A1 11-07-1994
			SI 9400003 A 30-09-1994
			SK 694 A3 10-08-1994
			ZA 9400018 A 18-08-1994
WO 9733846	A	18-09-1997	AT 209620 T 15-12-2001
			AU 713547 B2 02-12-1999
			AU 1925797 A 01-10-1997
			BR 9708047 A 27-07-1999
			CA 2248157 A1 18-09-1997
			CN 1213359 A 07-04-1999
			CZ 9802876 A3 13-01-1999
			DK 888261 T3 11-02-2002
			EA 1071 B1 30-10-2000
			EP 0888261 A1 07-01-1999
			ES 2169356 T3 01-07-2002
			HU 9902419 A2 29-11-1999
			IL 125841 A 14-08-2002
			JP 2001503379 T 13-03-2001
			PL 328663 A1 15-02-1999
			PT 888261 T 31-05-2002
			TW 429240 B 11-04-2001
			US 6087542 B1 11-07-2000