



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 1/26, 15/14, 25/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/07809 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1992 (14.05.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01968 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Oktober 1991 (16.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 34 109.7 26. Oktober 1990 (26.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHACH, Thomas [DE/DE]; Neugasse 17, D-6238 Hofheim am Taunus (DE). PAPANFUHS, Theodor [DE/DE]; Heinrich-Bleicher-Straße 40, D-6000 Frankfurt am Main (DE). HACKENBRUCH, Joachim [DE/DE]; Dresdenerstraße 19B, D-6500 Mainz (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DIARYLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIARYLEN



(57) Abstract

Process for the production of diaryls of formula (1): $R^1_m - Ar - Ar - R^1_m$ in which: Ar is a phenylene or naphthylene group; R_1 is a hydrogen, fluorine or chlorine atom or an unbranched or branched alkyl (C_1-C_6)-alkyl(C_1C_6)-O-, alkyl(C_1C_6)-CO- or alkyl(C_1C_6)-SO₂ group; and m is the number of the still unsubstituted (α)-positions in the Ar group, by dehalogenating and dimerising a compound of formula (2): $R^1_m - Ar - X$, in which Ar, R^1 and m have the above significances and X is a chlorine or bromine atom, in the presence of a palladium catalyst on a substrate, a reducing agent, a halogen hydrogen acceptor, a polyether or polyether mixture and water at temperatures of 50 to 120 °C.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Biarylen der Formel (1): $R^1_m - Ar - Ar - R^1_m$, worin Ar einen Phenylen- oder Naphthylenrest, R_1 ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkyl(C_1-C_6)-, Alkyl(C_1C_6)-O-, Alkyl(C_1C_6)-CO- oder Alkyl(C_1C_6)-SO₂-Rest und m die Zahl der am Rest Ar noch nicht substituierten (α)-Positionen bedeuten, indem man eine Verbindung der Formel (2): $R^1_m - Ar - X$, worin Ar, R^1 und m die vorstehend genannten Bedeutungen haben und X ein Chlor- oder Bromatom darstellt, in Gegenwart eines Palladium-Katalysators auf einem Trägermaterial, eines Reduktionsmittels, eines Halogenwasserstoffakzeptors, eines Polyethers oder Polyethergemisches und von Wasser bei Temperaturen von etwa 50 bis etwa 120°C dehalogeniert und dimerisiert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Biarylen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Biarylen durch Enthalogenie und Dimerisierung von Arylhalogeniden in Gegenwart eines Palladiumkatalysators auf einem Trägermaterial, eines Reduktionsmittels, eines Halogenwasserstoffakzeptors, eines Polyethers oder Polyethergemisches und von Wasser.

Biaryle haben eine große Bedeutung als Synthesebausteine für pharmazeutische Produkte, werden aber auch im Bereich des Pflanzenschutzes und der Flüssigkristall-Technologie benötigt, wobei fluorierten Biarylen eine besondere Bedeutung zukommt. Die gezielte Einführung eines Fluorsubstituenten in einen Biarylkörper ist in vielen Fällen nur durch eine aufwendige und dadurch teure Balz-Schiemann-Reaktion möglich. Die Grenzen dieser Reaktion liegen zum einen in der Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen und zum anderen in deren teilweise hohen Toxizität (z.B. Benzidin), beides Argumente, die ihr Synthesepotential stark einschränken.

Für die Synthese der gewünschten Biaryle durch Aufbau-Reaktionen aus bereits fluorierten Verbindungen stehen eine Anzahl von Kupplungsreaktionen zur Verfügung. Diese erfordern zum Teil einen erheblichen technischen Aufwand (Elektroreduktive Kupplungen, Grignard-Reaktionen) oder liefern die gewünschten Biaryle nur in mäßigen Ausbeuten (Ullmann-Kupplung) bzw. in schlechten Selektivitäten (Gomberg-Bachmann-Reaktion).

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Biarylen ist durch eine Dehalogenierungs-Dimerisierungs-Reaktion in Gegenwart von Edelmetallkontakten, eines Reduktionsmittels

und eines Halogenwasserstoffakzeptors gegeben (M. Busch und W. Weber; Journal f. prakt. Chemie, 146, 1-55, 1936; F.R. Mayo und M.D. Hurwitz, J. Chem. Soc., 71, 776-779, 1949; P. Bamfield und P.M. Quan, Synthesis 7, 537-538, 1978). Die Problematik dieses Reaktionstyps liegt in der häufig ungünstigen Selektivität, mit der das gewünschte Biaryl erhalten wird. So fallen neben den Biarylen stets auch die enthalogenierten Ausgangsverbindungen an, die damit die Ausbeuten zum Teil beträchtlich mindern. Ein weiterer Nachteil liegt in der schnellen Selektivitätsabnahme des Katalysators bei mehrfachem Wiedereinsatz, wodurch der technischen Anwendung dieser Reaktion starke Grenzen gesetzt werden (s. z.B.: F.R. Mayo and M.D. Hurwitz, J. Chem. Soc. 71, 776-779, 1949).

Mit verschiedenen Reduktionsmitteln wurde diese Synthesemethode zur Darstellung von Biarylen benutzt (EP 206 543), insbesondere zur Synthese von 3,3',4,4'-Biphenyl-tetracarbonsäure (UP 4 727 185, EP 318 634). Die bislang bekannten Reaktionen dieses Typs liefern zumeist nur mäßige Ausbeuten der gewünschten Biaryle.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Biaryle der allgemeinen Formel (1)



in welcher Ar einen Phenylen- oder Naphthylenrest, R_1 ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkyl(C_1-C_6)-, Alkyl(C_1-C_6)-O-, Alkyl(C_1-C_6)-CO- oder Alkyl(C_1-C_6)-SO₂-Rest und m die Zahl der am Rest Ar noch

H

nicht substituierten =C-Positionen bedeuten, in vorteilhafter Weise in guten Ausbeuten und hoher Selektivität herstellen kann, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel (2)



in welcher Ar, R^1 und m die vorstehend genannten Bedeutungen haben und X ein Chlor- oder Bromatom darstellt, in Gegenwart eines Palladium-Katalysators auf einem Trägermaterial, eines Reduktionsmittels, eines Halogenwasserstoffakzeptors, eines Polyethers oder Polyethergemisches und von Wasser bei Temperaturen von etwa 50 bis etwa 120°C, vorzugsweise von etwa 70 bis etwa 110°C, dehalogeniert und dimerisiert.

Es wurde insbesondere gefunden, daß die dehalogenierende Dimerisierung in Gegenwart eines Polyethers oder Polyethergemisches einen entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Kupplungsreaktion hat mit der Folge einer wesentlichen Ausbeutesteigerung.

Als Polyether oder Polyethergemische kommen beispielsweise solche der allgemeinen Formel (3)



in Frage, in welcher R^3 , R^4 gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte Alkyl(C_1 - C_6)-Reste, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl, Hexyl, i-Propyl- oder i-Butylgruppen bedeuten, und p für eine Zahl von 1 bis etwa 20 steht.

Der Polyether oder das Polyethergemisch wird in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 500 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 100 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Arylhalogenid, angewandt.

Durch die Anwesenheit von Polyethern oder Polyethergemischen bei der enthalogenierenden Dimerisierung lassen sich neben

einem deutlichen Selektivitätszuwachs eine Erhöhung der Katalysatoraktivität feststellen mit der Folge, daß insbesondere bei der Rückführung von beim erfindungsgemäßen Verfahren bereits gebrauchtem Katalysator kaum Selektivitätsverluste festzustellen sind, was in deutlichem Gegensatz zur lösungsmittelfreien Reaktionsvariante steht.

Als Halogenwasserstoffakzeptor dient zweckmäßigerweise eine anorganische Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung, wie beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Magnesium-, Calcium-, Barium- oder Strontiumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat oder Mischungen daraus. Bevorzugt werden die Natriumverbindungen, insbesondere Natriumhydroxid, verwendet. Es kann aber beispielsweise auch Natriummethylat als Akzeptor eingesetzt werden.

Es ist zweckmäßig, den Halogenwasserstoffakzeptor in Form einer wäßrigen Lösung, enthaltend etwa 50 bis etwa 500 mol%, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 350 mol%, besonders bevorzugt etwa 150 bis etwa 200 mol%, bezogen auf 1 mol eingesetztes Arylhalogenid, anzuwenden. Die Konzentration der wäßrigen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung übt einen entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Kupplungsreaktion aus, wobei es zweckmäßig ist, Konzentrationen von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 15 bis etwa 40 Gew.-%, anzuwenden.

Der erfindungsgemäß in Frage kommende Palladiumkatalysator wird in Form von metallischem Palladium auf einem Trägermaterial eingesetzt. Als Trägermaterial kommen beispielsweise Aktivkohle, Kaliumcarbonat, Bariumcarbonat, Silizium, Aluminium, Titanoxid oder Magnesium in Frage. Palladium auf Aktivkohle hat sich dabei als günstigste Katalysatorform erwiesen.

Der Gehalt an metallischem Palladium liegt im Bereich von etwa 0,1 - etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Trägermaterial; bevorzugt werden Katalysatoren mit etwa 1 - etwa 10 Gew.%, vorzugsweise 5 Gew.-%.

Es wurde festgestellt, daß die Menge des eingesetzten Katalysators einen entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Reaktion besitzt. Zu hohe Katalysator-Mengen führen zu unerwünschten Nebenreaktionen, während zu geringe Mengen des Palladium-Katalysators ein vorzeitiges Abbrechen der Reaktion zur Folge hat bzw. sehr lange Reaktionszeiten und ein erhöhter Anteil an ungekuppelten reduzierten Ausgangsaromaten in Kauf genommen werden muß. Im allgemeinen wird der Katalysator in Mengen von etwa 0,001 bis etwa 50 mmol, bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 2 mmol Palladium, bezogen auf ein Mol des eingesetzten Arylhalogenids, eingesetzt.

Zum Wiedereinsatz kann der Katalysator unbehandelt weiterverwendet werden oder mit Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol), Polyethern, Ethern bzw. Wasser oder Wasserdampf vorbehandelt werden.

Als Reduktionsmittel können bei der vorliegenden Erfindung beispielsweise Alkohole, Formaldehyd, Formiate oder Hydrazin verwendet werden. Einzelbeispiele hierfür sind Methanol, Glyzerin, Ethylenglykol, Formalin, Paraformaldehyd und Natriumformiat. Bevorzugt verwendet werden mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise Ethylenglykol oder Glyzerin. Das Reduktionsmittel wird in der Regel in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 20 mol, bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 1 mol pro mol eingesetztem Arylhalogenid verwendet.

Im allgemeinen handelt es sich beim Reaktionsmedium um ein dreiphasiges System aus organischer und wäßriger Phase sowie dem heterogenen Palladium-Katalysator, weshalb eine gute Rührung von großer Bedeutung ist.

Zu den weiter oben angegebenen Temperaturbereichen des erfindungsgemäßen Verfahrens sei noch angemerkt, daß bei Temperaturen über 120°C ein Arbeiten unter Druck erforderlich ist. Beim Arbeiten unter 50°C wird die Reaktion sehr langsam; außerdem läuft sie nicht mehr vollständig ab.

Im bevorzugten Temperaturbereich liegen die Reaktionszeiten zwischen 0,5 und 100 Stunden, abhängig vom eingesetzten Arylhalogenid, der Katalysatorkonzentration, der Basenmenge, der Basenkonzentration, dem Anteil an Polyethern und der Menge und Art des verwendeten Reduktionsmittels. Die Reaktion verläuft zu Beginn sehr rasch, sodaß bereits nach 2 Stunden Umsätze von 50 bis 70 mol% erhalten werden. Um Umsätze über 95 mol% zu erreichen, sind zum Teil lange Reaktionszeiten erforderlich, sodaß ein vorzeitiges Abbrechen der Reaktion (80-95 mol% Umsatz) günstig ist.

Die Reaktion der vorliegenden Erfindung kann unter Schutzgas, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff, durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Arbeiten in Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Das eingesetzte Arylhalogenid kann flüssig oder fest sein. Es soll bei Reaktionstemperatur aber vollständig flüssig bzw. vollständig in Lösung sein.

Prinzipiell können auch unterschiedliche Arylhalogenide gleichzeitig für die erfindungsgemäße Reaktion eingesetzt werden. Dabei kommt es zur Bildung von Gemischen von Biarylen, die aber unter Umständen schwierig zu trennen sind. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei anderen isocyclischen Chlor- bzw. Bromaromaten sowie bei heterocyclischen Chlor- bzw. Bromaromaten angewandt werden.

Das hier beschriebene Verfahren zur Darstellung von Biarylen führt zu deutlich höheren Selektivitäten und

Ausbeuten als dies bei vergleichbaren bekannten Reaktionen der Fall ist. So wird z.B. in Synthesis 7, 537-538, 1978 (P. Bamfield und P.M. Quan) die Dimerisierung von 2-Bromtoluol beschrieben, die das 2,2'-Bitolyl lediglich in Ausbeuten von 33 % liefert. EP 206 543 beschreibt die analoge Reaktion mit 2-Chlortoluol und mit 2-Bromtoluol mit Ausbeuten von 60 und 55 mol%. Die damit vergleichbare Dimerisierungsreaktion von 2-Brom-5-fluortoluol liefert nach dem hier beschriebenen Verfahren deutlich bessere Ausbeuten. Analoges gilt auch für die Dimerisierung von Chlorbenzol bzw. Brombenzol, deren Ausbeuten von 48 % und 30 - 65 % (Synthesis 7) sich mit dem hier beschriebenen Verfahren und den entsprechenden fluorierten Ausgangsverbindungen deutlich übertreffen lassen.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne es darauf zu beschränken.

Beispiel 1

In einem 1 Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 457,1 g Natronlauge 35%ig, 350,0 g 4-Bromfluorbenzol (BrFB), 175,0 g Diethylenglykoldimethylether, 20,0 g Polyethylenglykoldimethylether 500 und 5,8 g Pd/C (5 %ig, 50 % wasserfeucht) vorgelegt. Die Reaktionssuspension wird auf 100°C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden mit 62,1 g Ethylenglykol versetzt. Für weitere 16 Stunden verbleibt die Reaktionssuspension bei dieser Temperatur. Anschließend wird der Katalysator entfernt und die organische Phase fraktioniert destilliert. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 4,4'-Difluorbiphenyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Schmelzbereich: 89,1 - 91,0°C

Erstarrungspunkt: 88,9°C

Beispiel 2

Ansatz und Reaktionsverlauf analog Beispiel 1 mit dem aus Beispiel 1 zurückgeführten Katalysator. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 4,4'-Difluorbiphenyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Beispiel 3

Ansatz und Reaktionsverlauf analog Beispiel 1 mit dem aus Beispiel 2 zurückgeführten Katalysator. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 4,4'-Difluorbiphenyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Beispiel 4

In einem 1 Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 160,0 g NaOH-Prills in 800,0 g H₂O gelöst und zusammen mit 260 g 4-Chlorfluorbenzol (ClFB), 90,0 g Diethylenglykoldimethylether, 20,0 g Polyethylenglykoldimethylether 500 und 8,0 g Pd/C (5%ig,

50 % wasserfeucht) im Reaktionsgefäß vorgelegt. Die Reaktionssuspension wird auf 100°C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden mit 84,8 g Glyzerin 87 %ig versetzt. Für weitere 16 Stunden verbleibt die Reaktionssuspension bei dieser Temperatur. Anschließend wird der Katalysator entfernt und die organische Phase fraktioniert destilliert. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 4,4'-Difluorbiphenyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Beispiel 5

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1 mit folgenden Reaktionskomponenten: 114 g Natronlauge 35%ig, 94,5 g 2-Brom-5-fluortoluol (BrFT), 40,0 g Diethylenglykoldimethylether, 5 g Polyethylenglykoldimethylether 500, 2,5 g Pd/C (5%ig, 50 % wasserfeucht) und 21,5 g Glyzerin 87%ig. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 4,4'-Difluor-2,2'-bitolyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Erstarrungspunkt: 22,4°C

Beispiel 6

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1 mit folgenden Reaktionskomponenten: 114 g Natronlauge 35%ig, 96,5 g 2,4-Difluorbrombenzol (DFBrB), 40,0 g Diethylenglykoldimethylether, 5 g Polyethylenglykoldimethylether 500, 2,0 g Pd/C (5%ig, 50 % wasserfeucht) und 21,5 g Glyzerin 87%ig. Der Katalysator wird abgetrennt, die organische Phase vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Rohprodukt aus Chlorbenzol umkristallisiert. GC-Analysen der Reaktionslösung und isolierte Ausbeuten an 2,2',4,4'-Tetrafluorbiphenyl siehe nachstehende Tabelle 1.

Schmelzbereich: 141,5-145,5°C

Erstarrungspunkt: 138,1°C

Vergleichsbeispiel 1

Ansatz und Versuchsdurchführung analog Beispiel 1 ohne Zugabe von Diethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykoldimethylether 500. GC-Analysen der Reaktionslösung siehe nachstehende Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 2

Ansatz und Versuchsdurchführung analog Beispiel 2 ohne Zugabe von Diethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykoldimethylether 500. GC-Analysen der Reaktionslösung siehe nachstehende Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 3

Ansatz und Versuchsdurchführung analog Beispiel 3 ohne Zugabe von Diethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykoldimethylether 500. GC-Analysen der Reaktionslösung siehe nachstehende Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 4

Ansatz und Versuchsdurchführung analog Beispiel 5 ohne Zugabe von Diethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykoldimethylether 500. GC-Analysen der Reaktionslösung siehe nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1

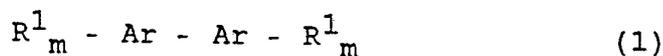
Bsp.	Zeit (h)	Temp. (°C)	Ausbeute nach GC				isol. Ausb. mol (%)	Ar-X
			mol (%)					
			Umsatz	H-Ar	Ar-Ar	Ar-Ar*		
1	18	100	100,0	10,3	89,1	89,1	87,8	BrFB
2	18	100	88,7	10,8	76,4	86,3	84,8	BrFB
3	20	100	87,0	13,2	73,6	84,2	82,0	BrFB
4	20	95	87,5	20,7	66,0	75,5	73,2	ClFB
5	20	100	90,7	16,6	72,8	80,4	79,5	BrFT
6	18	100	100	11,8	87,1	87,1	76,3	DFBrB
V1	18	100	100,0	14,1	82,7	82,7		BrFB
V2	18	100	100,0	24,4	72,8	72,8		BrFB
V3	18	100	98,2	27,6	68,9	70,2		BrFB
V4	20	100	100,0	31,0	65,7	65,7		BrFT

* Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Arylhalogenid

In der letzten Spalte bedeutet B= Benzol und T= Toluol.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Biarylen der allgemeinen Formel (1)



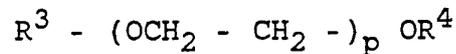
in welcher Ar einen Phenylen- oder Naphthylenrest, R_1 ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom oder einen unverzweigten oder verzweigten Alkyl(C_1-C_6)-, Alkyl(C_1-C_6)-O-, Alkyl(C_1-C_6)-CO- oder Alkyl(C_1-C_6)-SO₂-Rest und m die Zahl der am Rest Ar noch $\overset{H}{\text{=C}}$ nicht substituierten =C-Positionen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (2)



in welcher Ar, R^1 und m die vorstehend genannten Bedeutungen haben und X ein Chlor- oder Bromatom darstellt, in Gegenwart eines Palladium-Katalysators auf einem Trägermaterial, eines Reduktionsmittels, eines Halogenwasserstoffakzeptors, eines Polyethers oder Polyethergemisches und von Wasser bei Temperaturen von etwa 50 bis etwa 120°C dehalogeniert und dimerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle $m = 1$ R_1 ein Fluoratom ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle $m = 2$ R_1 ein Fluoratom ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle $m = 2$ am gleichen Rest Ar ein R_1 ein Fluoratom, das andere R_1 eine Methylgruppe ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Polyethers der allgemeinen Formel



in welcher R^3 , R^4 lineare oder verzweigte Alkyl(C_1 - C_6)-Reste und p eine Zahl von 1 bis etwa 20 darstellen, arbeitet.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Mischung aus Polyethern der in Anspruch 5 genannten allgemeinen Formel arbeitet.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,1 bis etwa 500 Gew.-% eines Polyethers oder Polyethergemisches, bezogen auf das eingesetzte Arylhalogenid, arbeitet.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 1 bis etwa 100 Gew.-% eines Polyethers oder Polyethergemisches, bezogen auf das eingesetzte Arylhalogenid, arbeitet.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart einer anorganischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung oder von Natriummethylat als Halogenwasserstoffakzeptor arbeitet.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,5 bis etwa 10 mol Halogenwasserstoffakzeptor, bezogen auf 1 mol eingesetztes Arylhalogenid, arbeitet.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart einer etwa 5 bis etwa 50 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung des Halogenwasserstoffakzeptors arbeitet.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart einer etwa 15 bis etwa 40 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung des Halogenwasserstoffakzeptors arbeitet.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Palladium-Katalysators auf Aktivkohle oder Calciumcarbonat arbeitet
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% Palladium-Katalysator, bezogen auf das Trägermaterial, arbeitet.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,001 bis etwa 50 mmol Palladium, bezogen auf 1 mol eingesetztes Arylhalogenid, arbeitet.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines bereits mehrfach bei der Dehalogenierung und Dimerisierung eingesetzten Palladiumkatalysators auf Trägermaterial arbeitet.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Formaldehyd, Formiaten oder Hydrazin als Reduktionsmittel arbeitet.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Methanol, Glyzerin, Ethylenglykol, Formalin, Paraformaldehyd oder Natriumformiat als Reduktionsmittel arbeitet.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 10 bis etwa 200 mol% des Reduktionsmittels, bezogen auf 1 mol eingesetztes Arylhalogenid, arbeitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/EP 91/01968**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 07 C 1/26, 15/14, 25/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
int. Cl. ⁵	C 07 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A2, 0206543 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 30 December 1986, see the whole document	1-19
A	-- EP, A1, 0318634 (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 7 June 1989, see the whole document	1-19
A	-- US, A, 4727185 (SHOJI ET AL) 23 February 1988, see the whole document	1-19

<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10 January 1992 (10.01.92)	23 January 1992 (23.01.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/01968**

SA 52267

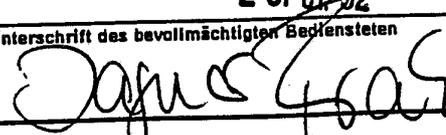
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/91
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0206543	30/12/86	JP-A- 61293932 US-A- 4851538	24/12/86 25/07/89
EP-A1- 0318634	07/06/89	JP-A- 1250328 US-A- 4900843	05/10/89 13/02/90
US-A- 4727185	23/02/88	JP-A- 61167642	29/07/86

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01968

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl.5 C 07 C 1/26, 15/14, 25/18		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 07 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A2, 0206543 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 30 Dezember 1986, siehe Dokument insgesamt --	1-19
A	EP, A1, 0318634 (MITSUBISHI KASEI COPORATION) 7 Juni 1989, siehe Dokument insgesamt --	1-19
A	US, A, 4727185 (SHOJI ET AL) 23 Februar 1988, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-19
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</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 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>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
10. Januar 1992	23.01.92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt		

Mme Dagmar FRANK

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/01968**

SA 52267

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0206543	30/12/86	JP-A- 61293932	24/12/86
		US-A- 4851538	25/07/89
EP-A1- 0318634	07/06/89	JP-A- 1250328	05/10/89
		US-A- 4900843	13/02/90
US-A- 4727185	23/02/88	JP-A- 61167642	29/07/86

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82