(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
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/34740 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 321/10, C09K 19/58, C07B 41/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11323

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2001 (01.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
00122844.4 20. Oktober 2000 (20.10.2000) EP
101 05 313.4 2. Februar 2001 (02.02.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KIRSCH, Peer** [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Str. 13, 64293 Darmstadt (DE). **TAUGERBECK, Andreas** [DE/DE]; Am Erlenberg 16A, 64285 Darmstadt (DE).

(74) Anwalt: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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 PRODUCING CYCLIC CARBOXYLIC ORTHOESTER FLUORIDES AND CORRESPONDING COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLISCHEN CARBONSÄUREORTHOESTERFLUORIDEN UND SOLCHE VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing cyclic carboxylic orthoester fluorides, comprising the following steps: a) reacting at least one bis(alkylthio)carbenium salt in the presence of at least one base with at least one organic compound that carries at least two hydroxyl groups, b) and subsequently, preferably in situ, oxidatively fluorodesulfurizing the thio-orthoesters so obtained with a fluorinating agent and an oxidant to give the cyclic carboxylic orthoester fluoride.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden: bei dem a) mindestens ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz in Gegenwart mindestens einer Base mit mindesten einer organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung umgesetzt wird b) und anschliessend, vorzugsweise in situ, der erhaltene Thioorthoester mit einem Fluorierungsmmittel und einem Oxidationsmittel zum cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid oxidativ fluorodesulfuriert wird.

WO 02/34740 A1

Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden und solche Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden. Ferner werden neue, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoride aufgezeigt.

Cyclische Carbonsäureorthoesterfluoride können vor allem Verwendung finden als strukturelle Bestandteile von Flüssigkristallen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln oder als Vorstufen für solche Produkte oder für die Herstellung von Polymeren.

Die wenigen bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureorthoesterfluoriden basieren entweder auf dem säurekatalysierten Austausch von Alkoxy- oder Acyloxy-Funktionen in Orthoesterderivaten gegen Fluor (G. Simchen, "Orthocarbonsäure-Derivate" in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, S. 54-63) oder auf der Umsetzung von Diolen mit Perfluorolefinen (Bayliff et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1987, 763-767) . Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden ist dagegen nicht bekannt.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden zur Verfügung zu stellen, das von einfach zugänglichen Edukten ausgeht, eine Isolierung von Zwischenprodukten nicht erfordert und die Produkte in guten Ausbeuten liefert.

Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Produkte zu beschreiben und vorteilhafte Verwendungen dieser aufzuzeigen.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Varianten dieses Verfahrens.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Verfahren der eingangs genannten Art, bei dem

a) mindestens ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz in Gegenwart mindestens einer Base mit mindestens einer organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung umgesetzt wird

b) und anschließend, vorzugsweise in situ, der erhaltene Thioorthoester mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zum cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid oxidativ fluorodesulfuriert wird.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die leichte Zugänglichkeit der Bis(alkylthio)carbeniumsalze und der Hydroxyverbindungen, insbesondere der Diole, als Ausgangsverbindungen.

Ferner erfolgt die oxidative Fluorodesulfurierung unter sehr milden, leicht basischen Bedingungen und ist daher im Gegensatz zu den konventionellen Methoden mit einer Vielzahl von ungeschützten funktionellen Gruppen, z.B. einer Nitrilgruppe, kompatibel.

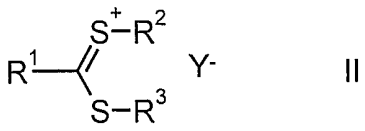
Des weiteren ist es von besonderem Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die Umsetzung ausgehend vom Carbeniumsalz und der Hydroxyverbindung zum Produkt in einem Reaktionsgemisch, also ohne Isolierung und Aufreinigung der Zwischenprodukte erfolgen kann. Die hierbei erzielbaren Ausbeuten sind bei geringer Nebenproduktbildung hoch.

Ferner betrifft ein Gegenstand der Erfindung neue, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche cyclische Carbonsäureorthoesterfluoride, insbesondere solche nach den Ansprüchen 11 und 12. Diese Verbindungen können als strukturelle Bestandteile von Flüssigkristallen, Pharmazeutika, Agrochemikalien oder Polymeren Verwendung finden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz als chirale Komponente oder Dotierstoff in Flüssigkristallmischungen oder Polymeren. Diese Orthoesterfluoride können auch in Gegenwart einer oder mehrerer

geeigneter Lewis-oder Brönstedt-Säuren als 1,1-Dialkoxyalkylierungsmittel zur Herstellung von cyclischen Ketalen oder cyclischen Orthocarbonsäureestern verwendet werden.

Nachfolgend werden bevorzugte Varianten des erfndungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

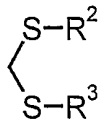
Bevorzugt wird ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II



II

in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Hierin bedeuten:

R^1 geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, -CN, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$-Gruppen unabhängig voneinander durch -CO-, –O-CO-, -CO-O-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder $-N(CH_3)$- ersetzt sein können, und/ oder
Aryl, das ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl substituiert sein kann, worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N oder O ersetzt sein können, bedeutet,

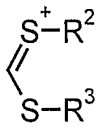
R^2, R^3 unabhängig voneinander geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei R^2, R^3 derart miteinander verbrückt sein können, dass die Gruppe 

ein 4- bis 8-gliedriger Ring ist, und/ oder worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$-Gruppen unabhängig voneinander durch –CO-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder

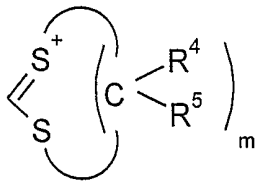
-$N(CH_3)$- ersetzt sein können, und/ oder
Aryl, das ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl substituiert sein kann, bedeuten und

Y^- ein nicht- oder schwach-koordinierendes Anion ist.

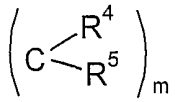
Bevorzugt sind R^2 und R^3 derart miteinander verbrückt, dass die Gruppe



als 5- bis 7-gliedriger Ring



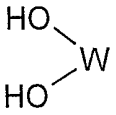
vorliegt, in der R^4, R^5 H oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, wobei die Gruppe



eine Cycloalkyl oder Arylgruppe ausbilden kann, und

m 2, 3 oder 4 ist.

Bevorzugt wird eine organische, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindung der Formel III



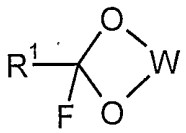
III

in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Hierin bedeutet:

W eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 2 oder mehr C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$-Gruppen unabhängig voneinander durch -CO-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder $-N(CH_3)$- ersetzt sein können, und/ oder

eine Arylengruppe, die ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl substituiert sein kann, worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N oder O ersetzt sein können.

Die Umsetzung eines Bis(alkylthio)carbeniumsalzes der Formel II mit einer organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung der Formel III ergibt erfindungsgemäß ein cyclisches Carbonsäureortho-esterfluorid der Formel I



I

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

Bevorzugte Hydroxyverbindungen der Formel III sind solche, die eingesetzt in dem erfindungsgemäßen Verfahren cyclische Carbonsäureorthoesterfluoride, insbesondere mit 5, 6, 7 oder 8 Atomen im Orthoester-Ring, auszubilden vermögen. Hierzu weist die Gruppe W der Verbindung der Formel III zwischen den beiden Hydroxygruppen vorzugsweise eine Kettenlänge von 2, 3, 4 oder 5 Atomen auf, die Bestandteil einer geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe sein können.

Bevorzugt wird als organische, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindung ein Alkandiol, eine aromatische oder heteroaromatische Dihydroxyverbindung, insbesondere 1,2-Dihydroxybenzol, 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biphenyl, 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl, 7,7'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl oder 8,8'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl, oder ein Hydroxyalkylphenol, insbesondere Salicylalkohol, die durch ein oder mehrere Halogenatome und/ oder Alkylgruppen substituiert sein können, eingesetzt. Bevorzugte Alkandiole sind Ethan-1,2-diol, Propan-1,3-diol oder 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, die auch ein- oder mehrfach durch Fluor und/ oder Chlor substituiert sein können. Bevorzugte halogenierte Alkandiole sind $HOCH_2CF_2CH_2OH$, $HOCH_2CF_2CF_2CH_2OH$,

$HOCH_2CF(CF_3)CH_2OH$, $HOCH_2C(CF_3)_2CH_2OH$, $HOCH_2CHFCH_2OH$, $HOCH_2CCl_2CH_2OH$.

In dem Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II ist Y^- bevorzugt ein Halogenid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder Alkyl- oder Arylcarboxylat oder Alkyl- oder Arylsulfonat-Anion, wobei in den Alkyl- oder Arylgruppen ein, mehrere oder alle H-Atome durch Fluor oder Chlor substituiert sein können.

Als Oxidationsmittel können übliche Oxidationsmittel verwendet werden. Bevorzugt wird als Oxidationsmittel eine Verbindung eingesetzt, die Haloniumäquivalente freisetzt. Beispielhafte Oxidationsmittel sind N-Chlorsuccinimid, N-Bromsuccinimid, N-Jodsuccinimid, Dibromisocyanursäure, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin, Chlor und Brom. Besonders bevorzugt ist Brom, da sich die entstehenden Bromide leicht abtrennen lassen. Ebenfalls geeignet sind auch SO_2Cl_2, SO_2ClF, Chloramin T, Nitrosonium- und Nitroniumsalze, beispielsweise $NO^+BF_4^-$. Die Nitrosonium- und Nitroniumsalze lassen sich gegebenenfalls auch in situ aus geeigneten Vorstufen, beispielsweise aus anorganischen oder organischen Nitriten und/ oder Nitraten, herstellen.

Als Fluorierungsmittel können übliche Fluorierungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird das Fluorierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe die gebildet ist von Fluorwasserstoff, aliphatischen und aromatischen Amin-Fluorwasserstoff-Komplexen, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Pyridin-, Triethylamin-, Melamin-, Polyvinylpyridin-Fluorwasserstoff-Komplexen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Bis(alkylthio)carbeniumsalz zu der organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung vorzugsweise in einem Molverhältnis von kleiner gleich 2 :1, insbesondere kleiner gleich 1,7 :1, besonders bevorzugt kleiner gleich 1,3 :1, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 1 : 1, eingesetzt. Der Einsatz des Carbeniumsalzes in etwa äquimolarer oder unterstöchiometrischer Menge zur Hydroxyverbindung führt im allgemeinen zur geringeren Bildung von Nebenprodukten. So

können bei Molverhältnissen im Bereich größer gleich 2 : 1 durch Addition jeweils eines Bis(alkylthio)carbeniumions an eine Hydroxylgruppe über Dithioorthoester als Zwischenprodukte und anschließender Fluorodesulfurierung Verbindungen mit ein oder zwei CF_2O-Brücken entstehen.

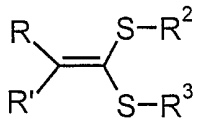
Eine beispielhafte Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im folgenden angegeben. Eine Lösung des Bis(alkylthio)carbeniumsalzes wird mit einer Lösung der Hydroxyverbindung und mindestens einer Base versetzt, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -100 bis + 50°C. Hierzu vorteilhaft geeignete Basen sind organische Stickstoffbasen, insbesondere tertiäre aliphatische und/ oder aromatische Amine, wie beispielsweise Triethylamin, Pyridin oder Pyridin-Derivate. Die Base wird vorteilhaft in einem molaren Verhältnis 1 : 1 bis 2 : 1 bezogen auf die Hydroxyverbindung eingesetzt. Als geeignete Lösungsmittel kommen insbesondere polare Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in Frage, beispielsweise Ether oder Halogenalkane, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und/ oder Trichlormethan.

Durch Umsetzung der Bis(alkylthio)carbeniumsalze mit den Hydroxyverbindungen entstehende Zwischenprodukte, wie Thioorthoester, werden im allgemeinen nicht isoliert, sondern in dem Reaktionsgemisch direkt oxidativ zum cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid desulfuriert.

Hierzu wird das Reaktionsgemisch mit dem Fluorierungsmittel und dem Oxidationsmittel versetzt. Vorteilhaft wird hiernach die Temperatur des Gemisches erhöht, beispielsweise auf –20°C bis 50°C. Das cyclische Carbonsäureorthoesterfluorid kann nach dem Fachmann geläufigen Methoden, beispielsweise durch Umkristallisation und/ oder chromatographisch, aus dem Reaktionsgemisch erhalten werden.

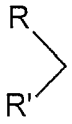
Die Bis(alkylthio)carbeniumsalze als Edukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind nach bekannten Methoden leicht zugänglich, beispielsweise durch Kondensation von Carbonsäuren oder aktivierten Carbonsäurederivaten mit Dithiolen. Besonders vorteilhaft werden diese durch Addition einer Säure an ein Ketendithioketal erhalten. So ist das

Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II durch Addition einer Säure HY, worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat, an ein Ketenditihioketal der Formel IV



IV

erhältlich. In der Formel IV besitzen R^2, R^3 die zuvor genannten Bedeutungen und R, R' haben unabhängig voneinander derart eine der zuvor für R^1 angegebenen Bedeutungen, einschließlich H, dass die Gruppe



die selbe Bedeutung wie R^1 besitzt.

Die Säure wird in etwa äquimolarer Menge bezogen auf die umzusetzenden Ketendithioketal-Einheiten eingesetzt. Die Umsetzung mit der Säure HY erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von –80 bis +30°C in einem inerten polaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wie sie bereits zuvor beispielhaft genannt wurden. Hierbei besonders bevorzugte Säuren HY sind Trifluormethansulfonsäure und ein Tetrafluoroborsäure-Diethyletherkomplex.

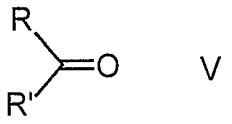
Ein Vorteil dieser vom Ketendithioketal ausgehenden Verfahrensvariante ist die bereits unter sehr schonenden Bedingungen durchführbare Säureaddition an die Ketendithioketale. Hierdurch sind Bis(alkylthio)carbeniumsalze zugänglich, die empfindliche funktionelle Gruppen, wie Ester, Nitrile oder Ketale, enthalten.

Ferner besitzt diese Variante den Vorteil, dass die Bildung des Bis(alkylthio)carbeniumsalzes durch Addition der Säure an das Ketendithioketal reversibel ist. Bei Einsatz von in 4-Stellung substituierten Cyclohexylidenketendithioketalen lassen sich daher mit sehr hoher Selektivität die gegenüber der cis-Konfiguration thermodynamisch günstigeren trans-substituierten Cyclohexanderivate des Bis(alkylthio)carbeniumsalzes und damit trans-substituierte

Cycloxanverbindungen mit einer Carbonsäureorthoesterfluorid-Funktion erhalten.

Zur Equilibrierung zum thermodynamisch günstigeren Isomer ist es daher vorteilhaft, das Reaktionsgemisch aus Ketendithioketal, Säure und entsprechendem Carbeniumsalz eine längere Zeit, insbesondere 15 Minuten bis 6 Stunden oder auch länger, bei einer Temperatur von –80 bis +50°C, insbesondere von –30 bis +50°C, zu rühren.
Die sich an die Umsetzung des Ketendithioketals anschließenden Syntheseschritte werden vorzugsweise in situ, also unter Verwendung des Reaktionsgemisches der ersten Umsetzung und damit ohne Isolierung des Carbeniumsalzes durchgeführt.

Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante wird das Ketendithioketal aus einer Carbonylverbindung erhalten. Zum Erhalt eines Ketendithioketals der Formel IV wird eine Carbonylverbindung der Formel V



V

eingesetzt, in der R und R' die angegebenen Bedeutungen besitzen.

R und R' können unter Ausbildung einer cyclischen Gruppe miteinander verbunden sein. Beispiele hierfür sind Cyclohexanon und in 4-Stellung substituierte Cyclohexanon-Derivate.

Die Carbonylverbindung kann auch zwei oder mehr Carbonylfunktionen aufweisen. Beispiele hiefür sind Cyclohexan-1,4-dion und 2 Cyclohexanon-Gruppen aufweisende Verbindungen. Gemäß einer ersten Untervariante können alle Carbonylfunktionen zu Ketendithioketal-Funktionen und weiter zu Carbonsäureorthoesterfluorid-Funktionen erfindungsgemäß umgewandelt werden. Gemäß einer zweiten Untervariante wird vor der Umsetzung eine oder mehrere Carbonylfunktionen als Ketal geschützt, wobei mindestens eine Carbonylgruppe zur Umsetzung zum Ketendithioketal ungeschützt bleibt. Die hieraus erfindungsgemäß

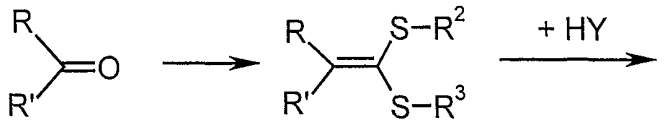
zugänglichen Carbonsäureorthoesterfluoride weisen neben der Orthoesterfluorid-Gruppe ein oder mehrere Carbonylfunktionen, gegebenenfalls geschützt als Ketal auf. Die freie Carbonyl-Funktion kann vorteilhaft zum Aufbau einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxygruppe verwendet werden.

Die Ketendithioketale sind aus den Carbonylverbindungen nach an sich bekannten Verfahren auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten zugänglich. Beispielhaft sei hier D. J. Ager, Org. React. 1990, 38, 1–223, insbesondere die Seiten 63, 95 und 96 genannt. Von Vorteil ist es, dass die Carbonylverbindungen zusätzlich säurelabile Substituenten, beispielsweise Ketale oder Acetale zur Maskierung von Carbonylfunktionen, enthalten können. Ferner sind die hieraus erhältlichen Ketenthioketale in der Regel durch ihre guten Kristallisationseigenschaften gut zu reinigen, wobei dennoch eine gute Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln gegeben ist.

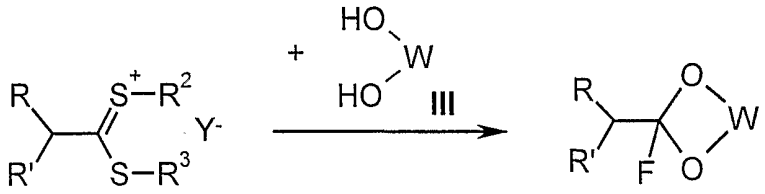
Ein hierbei bevorzugtes Verfahren ist die Umsetzung einer Carbonylverbindung mit einem 2-Silyl-1,3-dithian, das substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart einer deprotonierenden Verbindung, wie Alkyllithium, beispielsweise n-Butyllithium. Ein vorteilhafter Bereich der Reaktionstemperatur ist –130 bis 0°C. Geeignete Lösungsmittel sind die zuvor angegebenen Lösungsmittel bzw. Gemische.

Ausgehend von der Carbonylverbindung der Formel V über das Ketendithioketal der Formel IV und das durch Addition der Säure HY erhältliche Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II' ist durch Umsetzung mit der Hydroxyverbindung der Formel III und anschließender Fluorodesulfurierung das cyclische Carbonsäureorthoesterfluorid der Formel I' erfindungsgemäß herstellbar, wie in Reaktionsschema 1 angegeben.

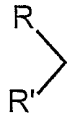
Reaktionsschema 1:



V IV



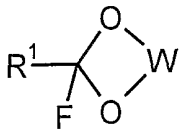
II' I'

Die Formeln I' und II' sind für den Fall, dass die Gruppe 

die selbe Bedeutung wie R^1 besitzt, mit den Formeln I bzw. II identisch.

Die gesamte Umsetzung von der Carbonylverbindung der Formel V bis zum cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid der Formel I' erfolgt besonders bevorzugt als sogenanntes Eintopfverfahren, d. h. ohne Isolierung und Aufreinigung von Zwischenprodukten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoride, insbesondere solche gemäß der Formel I

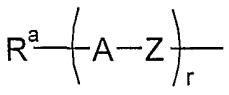


I

worin R^1 und W die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. Weisen Verbindungen der Formel I ein oder mehrere chirale Zentren auf, so umfasst die Formel I neben den Racematen auch enantiomerenreine und –angereicherte Formen. In enantiomerenreiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Mesophasen.

Bevorzugt weist der Rest R^1 die Formel Ia auf



Ia

in der

R^a H, Halogen, -CN, -NCS, $-SF_5$ oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2$-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -E- und/ oder -C≡C- ersetzt sein können und/ oder worin auch eine oder mehrere H-Atome durch Halogen und/ oder -CN ersetzt sein können, bedeutet,

E $CR^4=CR^5$ oder CHR^4-CHR^5,

R^4, R^5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, F, Cl, Br, CF_3 oder CN bedeutet,

Z –O-CO-, -CO-O-, $-C_2H_4-$, $-CH_2-CF_2-$, $-CF_2-CH_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-(CF_2)_3-$, $-(CF_2)_4-$, $-CH_2-O-$, $-CF_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CF_2-$, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

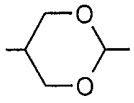
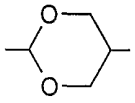
A 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O und/ oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei in diesen Gruppen ein

oder mehrere H-Atome substituiert sein können durch Halogen, -CN und/ oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach halogeniertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, und

r 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei mehrfach vorkommende Gruppen A und/ oder Z gleiche oder verschiedene Bedeutungen besitzen können.

Vorzugsweise ist r größer gleich 1, insbesondere 1, 2 oder 3.

Besonders bevorzugte Bedeutungen von A sind 1,4-Phenylen, das ein-, zwei- oder dreifach durch Fluor substituiert sein kann, trans-1,4-Cyclohexylen und 1,3-Dioxan-2,5-diyl, für die nachfolgend der Einfachheit halber die Abkürzungen Phe, Cyc bzw. Dio verwendet werden.

Der Begriff 1,3-Dioxan-2,5-diyl umfasst jeweils die beiden Stellungsisomeren  und 

Folgende Reste R^1 der Teilformeln Ia.1 bis Ia.60 sind bevorzugt:

R^a-	Ia.1
R^a-Cyc-	Ia.2
R^a-Phe-	Ia.3
R^a-Dio-	Ia.4
R^a-Cyc-Cyc-	Ia.5
R^a-Cyc-Phe-	Ia.6
R^a-Cyc-Dio-	Ia.7
R^a-Phe-Cyc-	Ia.8
R^a-Phe-Phe-	Ia.9
R^a-Phe-Dio-	Ia.10
R^a-Dio-Cyc-	Ia.11
R^a-Dio-Phe-	Ia.12
R^a-Cyc-Z-Cyc-	Ia.13
R^a-Cyc-Z-Phe-	Ia.14
R^a-Cyc-Z-Dio-	Ia.15

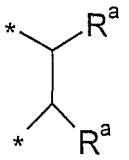
R^a-Phe-Z-Cyc-	Ia.16
R^a-Phe-Z-Phe-	Ia.17
R^a-Phe-Z-Dio-	Ia.18
R^a-Dio-Z-Cyc-	Ia.19
R^a-Dio-Z-Phe-	Ia.20
R^a-Cyc-Cyc-Cyc-	Ia.21
R^a-Cyc-Cyc-Phe-	Ia.22
R^a-Cyc-Cyc-Dio-	Ia.23
R^a-Cyc-Phe-Cyc-	Ia.24
R^a-Cyc-Phe-Phe-	Ia.25
R^a-Cyc-Phe-Dio-	Ia.26
R^a-Cyc-Dio-Cyc-	Ia.27
R^a-Cyc-Dio-Phe-	Ia.28
R^a-Phe-Cyc-Cyc-	Ia.29
R^a-Phe-Cyc-Phe-	Ia.30
R^a-Phe-Cyc-Dio-	Ia.31
R^a-Phe-Phe-Cyc-	Ia.32
R^a-Phe-Phe-Phe-	Ia.33
R^a-Phe-Phe-Dio-	Ia.34
R^a-Phe-Dio-Cyc-	Ia.35
R^a-Phe-Dio-Phe-	Ia.36
R^a-Dio-Cyc-Cyc-	Ia.37
R^a-Dio-Cyc-Phe-	Ia.38
R^a-Dio-Phe-Cyc-	Ia.39
R^a-Dio-Phe-Phe-	Ia.40
R^a-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	Ia.41
R^a-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-	Ia.42
R^a-Cyc-Z-Cyc-Z-Dio-	Ia.43
R^a-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	Ia.44
R^a-Cyc-Z-Phe-Z-Phe-	Ia.45
R^a-Cyc-Z-Phe-Z-Dio-	Ia.46
R^a-Cyc-Z-Dio-Z-Cyc-	Ia.47
R^a-Cyc-Z-Dio-Z-Phe-	Ia.48
R^a-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	Ia.49
R^a-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	Ia.50
R^a-Phe-Z-Cyc-Z-Dio-	Ia.51

R^a-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	Ia.52
R^a-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	Ia.53
R^a-Phe-Z-Phe-Z-Dio-	Ia.54
R^a-Phe-Z-Dio-Z-Cyc-	Ia.55
R^a-Phe-Z-Dio-Z-Phe-	Ia.56
R^a-Dio-Z-Cyc-Z-Cyc-	Ia.57
R^a-Dio-Z-Cyc-Z-Phe-	Ia.58
R^a-Dio-Z-Phe-Z-Cyc-	Ia.59
R^a-Dio-Z-Phe-Z-Phe-	Ia.60

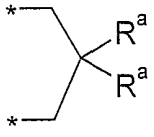
Ganz besonders bevorzugte Bedeutungen von R^a sind F, Cl, CN oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkenyloxyreste auch ein- oder mehrfach halogeniert, insbesondere fluoriert sein können.

Bevorzugte Bedeutungen von Z sind –O-CO-, -CO-O-, $-C_2H_4-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CH_2-O-$, $-CF_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CF_2-$, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung.

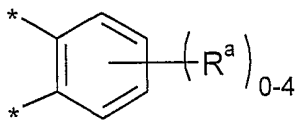
Folgende Gruppen W der Teilformeln I.2a bis I.2h sind bevorzugt:



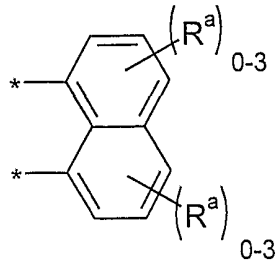
I.2a



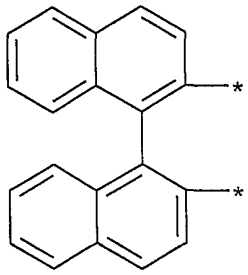
I.2b



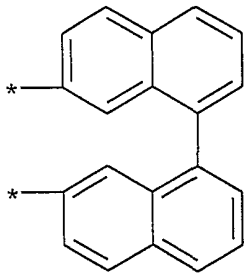
I.2c



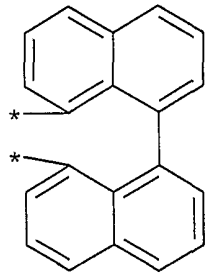
I.2d



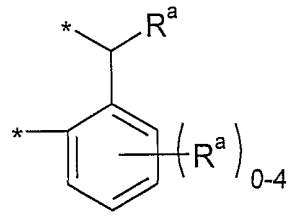
I.2e



I.2f



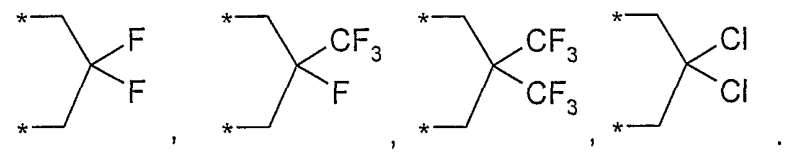
I.2g



I.2h

worin * die Bindung zur Orthoesterfluoridgruppe angibt und R^a die angegebene Bedeutung aufweist und bevorzugt H, Fluor, Chlor, CN oder gegebenenfalls fluoriertes und/ oder chloriertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und wobei mehrfach vorkommende Reste R^a gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen können.

Besonders bevorzugte Bedeutungen der Teilformel I.2b sind daher



Im Falle der Bedeutung Alkyl in den vorstehend oder nachfolgend angegebenen Gruppen oder Substituenten, insbesondere in R, R', R^a, R^1, R^2, R^3, R^4 und/ oder R^5, kann der Alkyl-Rest linear oder verzweigt sein. Bevorzugt besitzt er 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atome. Bevorzugt ist er linear und bedeutet daher besonders Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Ein verzweigter Alkylrest kann chiral oder achiral sein. Bevorzugte chirale Alkylreste sind 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl. Bevorzugte achirale Alkylreste sind Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl). Die Alkylreste können in der angegebenen Weise substituiert sein.

Im Falle der Bedeutung Alkoxy in den vorstehend oder nachfolgend angegebenen Gruppen oder Substituenten, insbesondere in R^a, kann der Alkoxy-Rest linear oder verzweigt sein. Bevorzugt ist er linear und besitzt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atome und bedeutet daher besonders Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, des weiteren Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Im Falle der Bedeutung Alkenyl in den vorstehend oder nachfolgend angegebenen Gruppen oder Substituenten, insbesondere in R^a, kann der Alkenylrest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 8 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl oder Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl.

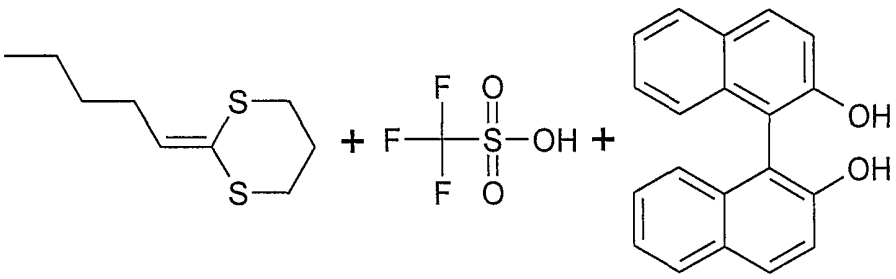
Im Falle der Bedeutung Alkenyloxy in den vorstehend oder nachfolgend angegebenen Gruppen oder Substituenten, insbesondere in R^a, kann der Alkenyloxyrest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und bedeutet demnach insbesondere Vinyloxy, Prop-1- oder Prop-2-enyloxy, But-1-, 2- oder But-3-enyloxy, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-

enyloxy, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyloxy, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyloxy oder Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyloxy.

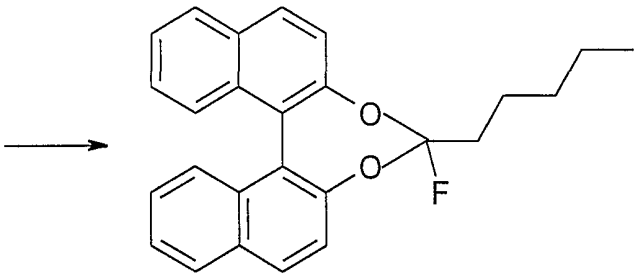
Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Es wird die Abkürzung DBH für 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin verwendet.

Ausführungsbeispiele

1. Beispiel



10 11 12

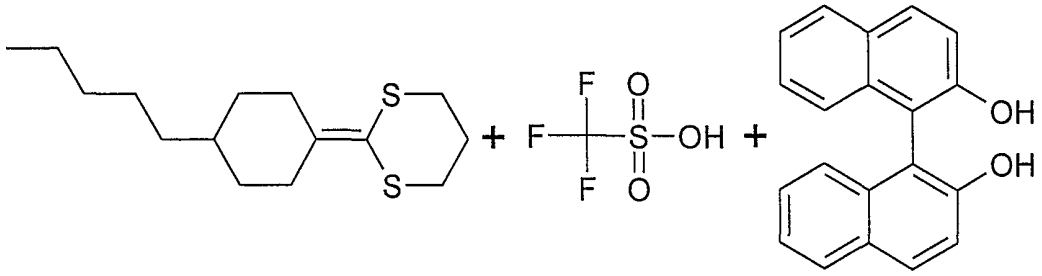


13

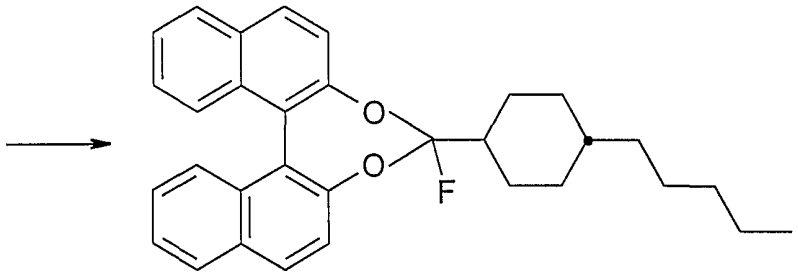
53,1 mmol des Thioacetals 10 werden in 70 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung 53,1 mmol Trifluormethansulfonsäure 11 langsam zugegeben und noch 30 min gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf –70 °C abgekühlt und innerhalb von 15 min eine Lösung von 64,9 mmol Triethylamin und 23,9 mmol (-)-S-1,1'-Bi-(2-naphthol) 12 in 50 ml Dichlormethan zugetropft. Nach weiteren 45 min werden langsam 265,5 mmol Triethylamin-trishydrofluorid hinzugegeben und dann innerhalb von 60 min portionsweise mit einer Suspension von 265,5 mmol DBH in 120 ml Dichlormethan versetzt. Man lässt noch 90 min rühren, den Ansatz auf –20 °C erwärmen und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 1 l ca. 1 M Natronlauge und 100 ml Natriumhydrogensulfitlösung. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt weist einen Schmelzpunkt

von etwa 138°C auf. Die massenspektrometrische und NMR-Analyse ergeben die erwarteten Signale.

2. Beispiel



20 **21** **22**

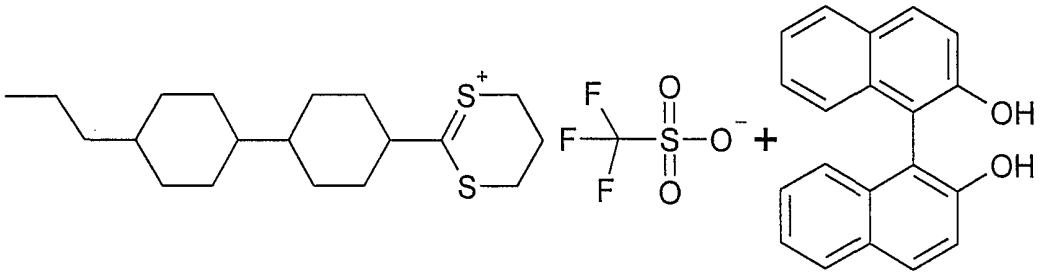


23

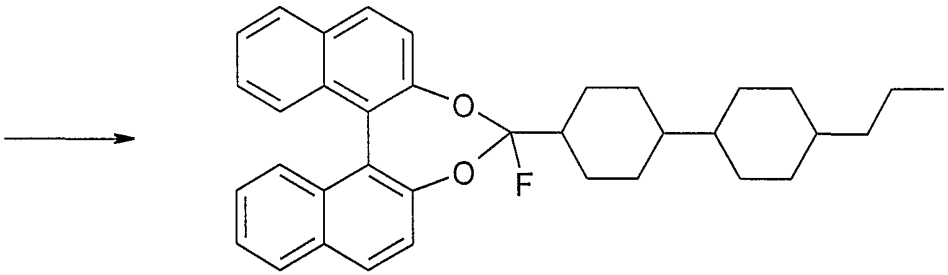
37,0 mmol des Thioacetals 20 werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung 37,0 mmol Trifluormethansulfonsäure 21 langsam zugeben. Nach 40 min wird die Kühlung entfernt und die gelbe Lösung noch 50 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf –70 °C abgekühlt und eine Lösung von 37,0 mmol Triethylamin und 16,6 mmol (-)-S-1,1'-Bi-(2-naphthol) 22 in 30 ml Dichlormethan zugetropft. Nach 90 min gibt man langsam 155 mmol Triethylamin-trishydrofluorid hinzu und versetzt dann innerhalb von 45 min portionsweise mit einer Suspension von 184,8 mmol DBH in 80 ml Dichlormethan. Nach 60 min läßt man den Ansatz auf –20 °C erwärmen und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 1 l ca. 1 M Natronlauge und 100 ml Natriumhydrogensulfitlösung. Die wäßrige Phase wird abgetrennt,

dreimal mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt weist einen Schmelzpunkt von etwa 143 °C auf. Die massenspektrometrische und NMR-Analyse ergeben die erwarteten Signale.

3. Beispiel



30 **31**

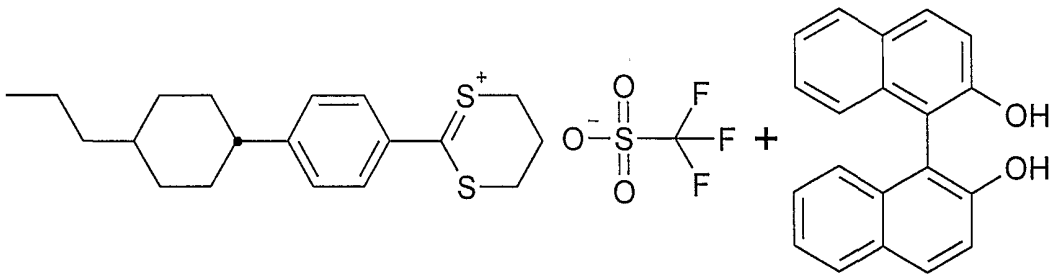


32

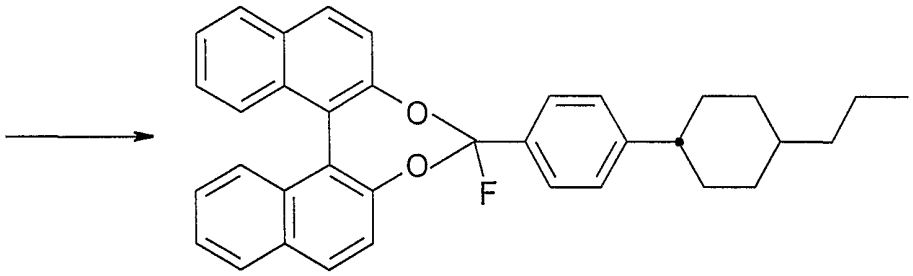
76,8 mmol des Dithianyliumtriflats 30 werden in 300 ml Dichlormethan vorgelegt und bei –65 °C eine Lösung von 34,9 mmol R(+)-1,1'-Bi-(2-naphthol) 31 und 38,4 mmol Triethylamin in 50 ml Dichlormethan zutropfen lassen. Man läßt noch 90 min rühren, gibt langsam Triethylamin-trishydrofluorid (0,38 mol) hinzu und versetzt dann innerhalb von 40 min portionsweise mit einer Suspension von 0,38 mol DBH in 150 ml Dichlormethan. Nach 60 min läßt man den Ansatz auf –20 °C erwärmen

und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 1,5 l 1 M Natronlauge und 150 ml Natriumhydrogensulfitlösung. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Die massenspektrometrische und NMR-Analyse ergeben die erwarteten Signale.

4. Beispiel



40 **41**

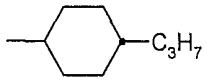
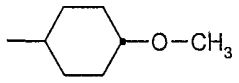
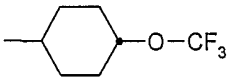
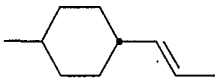
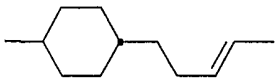
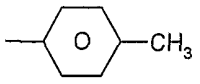
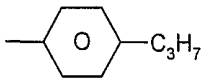
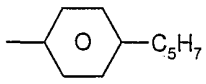
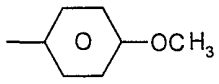


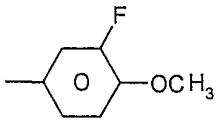
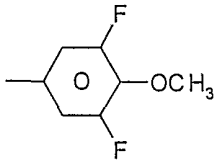
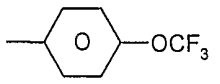
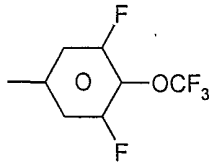
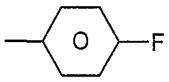
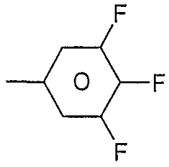
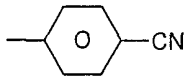
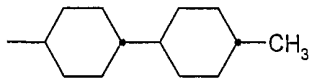
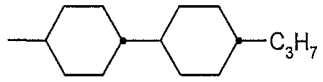
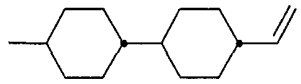
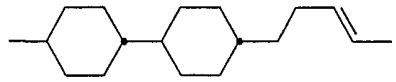
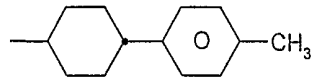
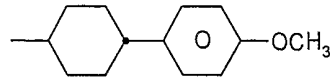
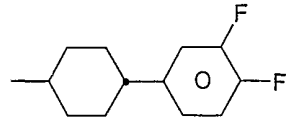
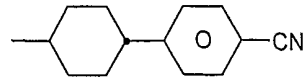
42

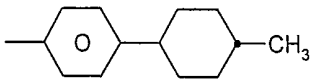
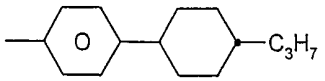
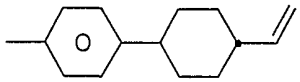
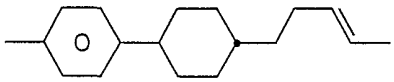
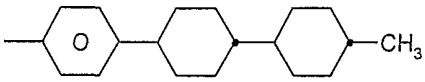
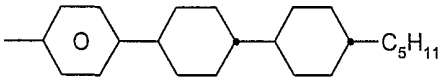
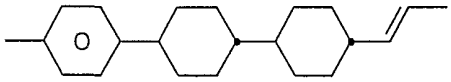
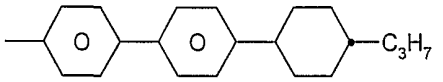
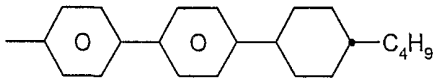
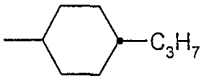
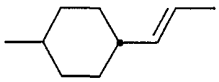
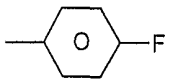
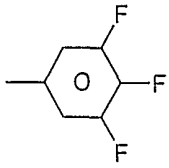
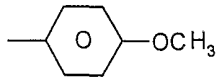
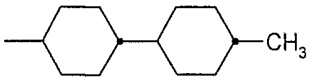
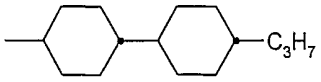
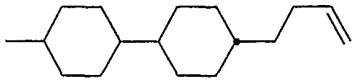
34,9 mmol S(-)-1,1'-Bi-(2-naphthol) 41 werden in 120 ml Dichlormethan vorgelegt, 76,8 mmol Triethylamin hinzugefügt und bei –65 °C innerhalb 1 h eine Lösung von 34,9 mmol des Dithianyliumtriflats 40 in 80 ml Dichlormethan zugetropft. Man läßt noch 1 h rühren, gibt langsam 0,15 mol Triethylamin-trishydrofluorid hinzu und versetzt dann innerhalb von 90 min portionsweise mit einer Suspension von 0,105 mol DBH in 50 ml Dichlormethan.

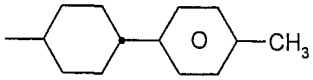
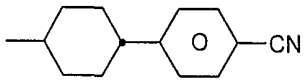
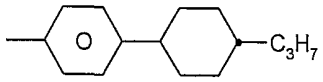
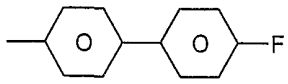
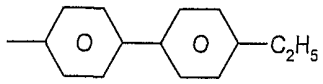
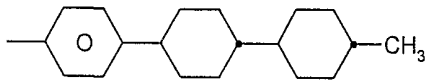
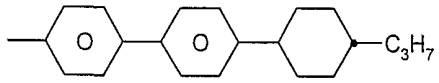
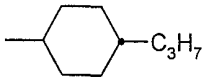
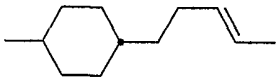
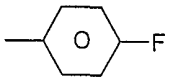
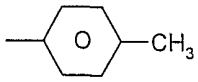
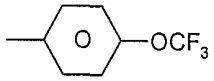
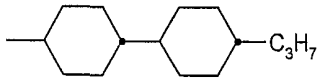
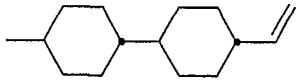
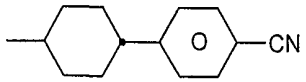
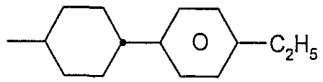
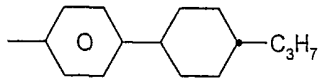
Nach 60 min läßt man den Ansatz auf –20 °C erwärmen und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 500 ml 1 M Natronlauge und 50 ml Natriumhydrogensulfitlösung (pH = 7). Die wäßrige Phase wird abgetrennt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt weist einen Schmelzpunkt von etwa 228 °C auf. Die massenspektrometrische und NMR-Analyse ergeben die erwarteten Signale.

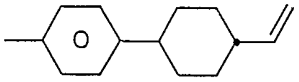
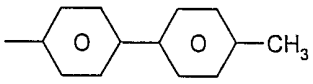
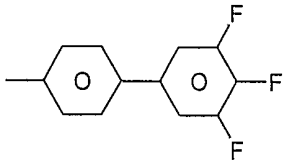
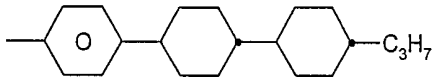
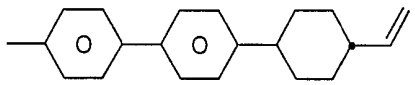
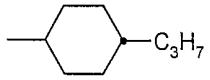
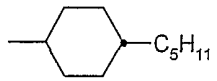
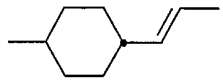
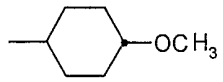
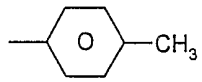
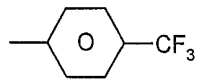
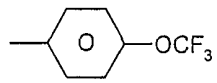
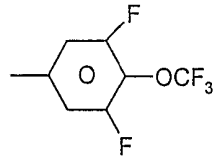
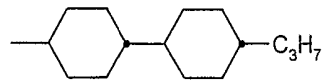
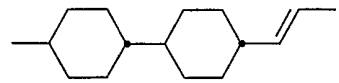
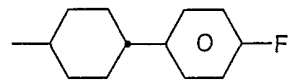
Analog zu den vorherigen Ausführungsbeispielen werden folgende Verbindungen, definiert durch die Gruppe W und den Rest R^1 gemäß Formel I, erhalten:

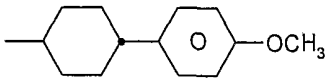
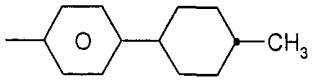
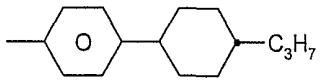
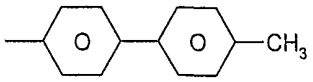
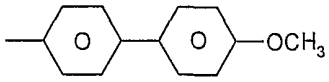
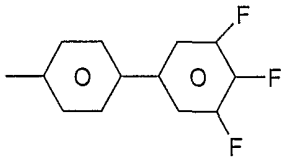
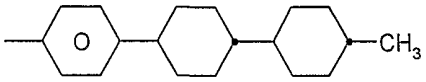
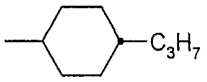
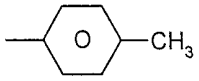
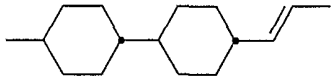
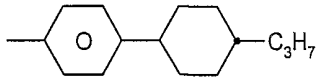
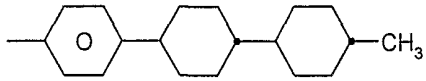
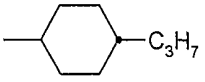
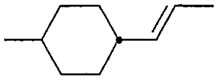
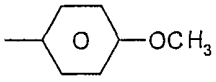
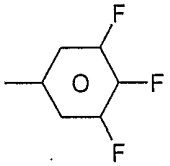
Nr.	W	R^1
50	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	$-C_3H_7$
51	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	$-C_4H_9$
52	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	$-C_6H_{13}$
53	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
54	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
55	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
56	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
57	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
58	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
59	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
60	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
61	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	

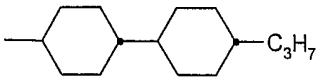
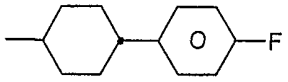
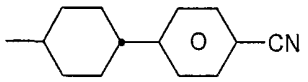
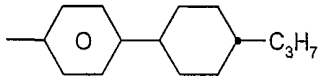
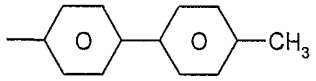
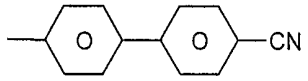
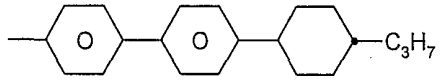
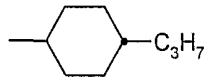
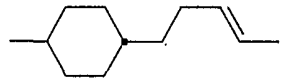
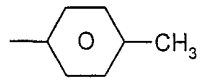
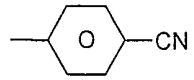
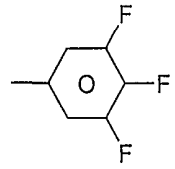
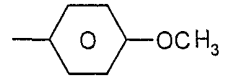
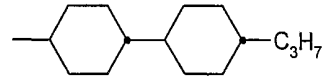
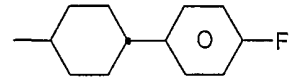
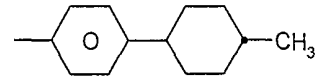
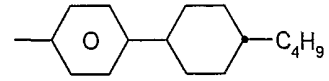
62	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
63	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
64	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
65	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
66	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
67	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
68	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
69	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
70	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
71	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
72	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
73	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
74	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
75	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
76	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	

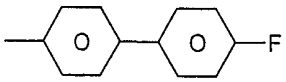
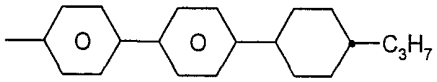
77	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
78	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
79	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
80	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
81	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
82	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
83	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
84	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
85	1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl	
86	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	$-C_3H_7$
87	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	$-C_5H_{11}$
88	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
89	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
90	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
91	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
92	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
93	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
94	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
95	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	

96	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
97	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
98	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
99	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
100	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
101	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
102	1,1'-Binaphthalin-7,7'-diyl	
103	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	$-C_4H_9$
104	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	$-C_7H_{15}$
105	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
106	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
107	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
108	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
109	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
110	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
111	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
112	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
113	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
114	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	

115	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
116	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
117	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
118	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
119	1,1'-Binaphthalin-8,8'-diyl	
120	1,2-Phenylen	
121	1,2-Phenylen	
122	1,2-Phenylen	
123	1,2-Phenylen	
124	1,2-Phenylen	
125	1,2-Phenylen	
126	1,2-Phenylen	
127	1,2-Phenylen	
128	1,2-Phenylen	
129	1,2-Phenylen	
130	1,2-Phenylen	
131	1,2-Phenylen	

132	1,2-Phenylen	
133	1,2-Phenylen	
134	1,2-Phenylen	
135	1,2-Phenylen	
136	1,2-Phenylen	
137	1,2-Phenylen	
138	1,2-Phenylen	
139	4-Fluor-1,2-phenylen	
140	4-Fluor-1,2-phenylen	
141	4-Fluor-1,2-phenylen	
142	4-Fluor-1,2-phenylen	
143	4-Fluor-1,2-phenylen	
144	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	$-C_5H_{11}$
145	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
146	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
147	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
148	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
149	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	

150	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
151	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
152	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
153	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
154	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
155	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
156	1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl	
157	1-Methylbenzol-1,2-diyl	-C_5H_{11}
158	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
159	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
160	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
161	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
162	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
163	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
164	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
165	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
166	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
167	1-Methylbenzol-1,2-diyl	

168	1-Methylbenzol-1,2-diyl	
169	1-Methylbenzol-1,2-diyl	

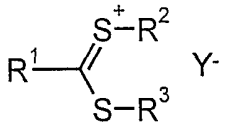
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonsäureorthoesterfluoriden, bei dem

a) mindestens ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz in Gegenwart mindestens einer Base mit mindestens einer organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung umgesetzt wird

b) und anschließend, vorzugsweise in situ, der erhaltene Thioorthoester mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zum cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid oxidativ fluorodesulfuriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II

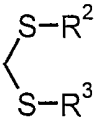


II

worin

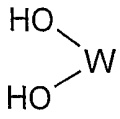
R^1 geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, -CN, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2-$Gruppen unabhängig voneinander durch -CO-, –O-CO-, -CO-O-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder $-N(CH_3)-$ ersetzt sein können, und/ oder
Aryl, das ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl

substituiert sein kann, worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N oder O ersetzt sein können, bedeutet,

R^2, R^3 unabhängig voneinander geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei R^2, R^3 derart miteinander verbrückt sein können, dass die Gruppe  ein 4- bis 8-gliedriger Ring ist, und/ oder worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2-$ Gruppen unabhängig voneinander durch –CO-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder $-N(CH_3)-$ ersetzt sein können, und/ oder
Aryl, das ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl substituiert sein kann, bedeuten und

Y^- ein nicht- oder schwach-koordinierendes Anion ist,

mit einer organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung der Formel III

 III

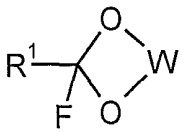
worin

W eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 2 oder mehr C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, weitere gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/ oder Arylreste ersetzt sein können, und/ oder worin ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2-$ Gruppen unabhängig voneinander durch –CO-, -O-, -S-,

-CH=CH-, -C≡C-, -NH- oder -N(CH_3)- ersetzt sein können, und/ oder

- eine Arylengruppe, die ein oder mehrfach mit Halogen, geradkettigem, verzweigtem und/ oder cyclischem Alkyl und/ oder Aryl substituiert sein kann, worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N oder O ersetzt sein können, bedeutet,

zu einem cyclischen Carbonsäureorthoesterfluorid der Formel I



I

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen, umgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindung ein Alkandiol, eine aromatische oder heteroaromatische Dihydroxyverbindung oder ein Hydroxyalkylphenol, die durch ein oder mehrere Halogenatome und/ oder Alkylgruppen substituiert sein können, umgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y^- ein Halogenid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder Alkyl- oder Arylcarboxylat oder Alkyl- oder Arylsulfonat-Anion ist, wobei in den Alkyl- oder Arylgruppen ein, mehrere oder alle H-Atome durch Fluor oder Chlor substituiert sein können.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel eine Verbindung ist, die Haloniumäquivalente freisetzt, insbesondere ausgewählt ist aus der

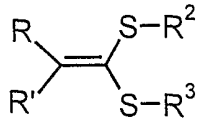
Gruppe, die gebildet ist von Dimethyldibromhydanthoin, N-Chlorsuccinimid, N-Bromsuccinimid, N-Jodsuccinimid, Dibromisocyanursäure, Chlor, Brom, SO_2Cl_2, SO_2ClF, Nitrosonium- und Nitroniumsalze, organische und anorganische Nitrite sowie Chloramin T.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Fluorwasserstoff, aliphatischen und aromatischen Amin-Fluorwasserstoff-Komplexen, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Pyridin-, Triethylamin-, Melamin-, Polyvinylpyridin-Fluorwasserstoff-Komplexen.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bis(alkylthio)carbeniumsalz zu der organischen, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung in einem Molverhältnis von kleiner gleich 2 : 1, insbesondere kleiner gleich 1,3 : 1 eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bis(alkylthio)carbeniumsalz durch Addition einer Säure an ein Ketendithioketal erhalten wird.

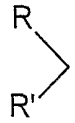
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bis(alkylthio)carbeniumsalz der Formel II durch Addition einer Säure HY, worin Y die in Anspruch 2 oder 4 angegebene Bedeutung hat, an ein Ketendithioketal der Formel IV



IV

worin R^2 und R^3 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen und

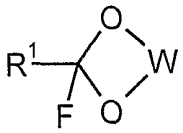
R, R' unabhängig voneinander derart eine der in Anspruch 2 für R^1 angegebenen Bedeutungen, einschließlich H, besitzen, dass die

Gruppe  die selbe Bedeutung wie R^1 besitzt,

erhalten wird.

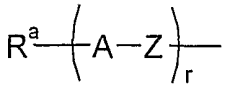
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ketendithioketal aus einer Carbonylverbindung durch Umsetzung mit einer oder mehreren Thiolverbindungen erhalten wird.

11. Cyclische Carbonsäureorthoesterfluoride der Formel I

 I

worin R^1 und W die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen.

12. Cyclische Carbonsäureorthoesterfluoride nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch einen Rest R^1 der Formel I.1

 I.1

in der

R^a H, Halogen, -CN, -NCS, $-SF_5$ oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2-$-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -E- und/ oder -C≡C- ersetzt sein können und/ oder worin auch eine oder mehrere H-Atome durch Halogen und/ oder -CN ersetzt sein können, bedeutet,

E $CR^4=CR^5$ oder CHR^4-CHR^5,

R^4, R^5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, F, Cl, Br, CF_3 oder CN bedeutet,

Z –O-CO-, -CO-O-, $-C_2H_4-$, $-CH_2-CF_2-$, $-CF_2-CH_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-(CF_2)_3-$, $-(CF_2)_4-$, $-CH_2-O-$, $-CF_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CF_2-$, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

A 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O und/ oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydro-naphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei in diesen Gruppen ein oder mehrere H-Atome substituiert sein können durch Halogen, -CN und/ oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach halogeniertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, und

r 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei mehrfach vorkommende Gruppen A und/ oder Z gleiche oder verschiedene Bedeutungen besitzen können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 01/11323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D321/10 C09K19/58 C07B41/04

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 C09K C07B

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, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MUFFLER H.: "Cyclisierung unter Beteiligung von Fluridionen." JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY., vol. 21, no. 2, 1982, pages 107-132, XP001053334 ELSEVIER SEQUOIA. LAUSANNE., CH ISSN: 0022-1139	1-10
X	Seite 115,130,131. Verbindungen der Formel 18	11

A	WO 96 03357 A (BNFL FLUOROCHEMICALS LTD.) 8 February 1996 (1996-02-08) page 4 -page 5; examples 1-3,6	1-10

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
7 February 2002	20/02/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int[illegible]nal Application No
PCT/EP 01/11323

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SONDEJ S C ET AL: "Gem-Difluoro compounds: a convenient preparation from ketones and aldehydes by halogen fluoride treatment of 1,3-dithiolanes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 51, 1986, pages 3508-3513, XP002085716 ISSN: 0022-3263 the whole document	1-10
P,A	WO 01 64667 A (MERCK PATENT GMBH) 7 September 2001 (2001-09-07) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Int...nal Application No
PCT/EP 01/11323

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9603357	A	08-02-1996	DE	69522794 D1	25-10-2001
			EP	0730566 A1	11-09-1996
			WO	9603357 A1	08-02-1996
			JP	9506372 T	24-06-1997
			US	5789580 A	04-08-1998
			ZA	9506220 A	14-03-1996
WO 0164667	A	07-09-2001	DE	10010537 A1	06-09-2001
			DE	10027102 A1	06-12-2001
			AU	4649701 A	12-09-2001
			WO	0164667 A1	07-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11323

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D321/10 C09K19/58 C07B41/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C09K C07B

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)
BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MUFFLER H.: "Cyclisierung unter Beteiligung von Fluridionen." JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY., Bd. 21, Nr. 2, 1982, Seiten 107-132, XP001053334 ELSEVIER SEQUOIA. LAUSANNE., CH ISSN: 0022-1139	1-10
X	Seite 115,130,131. Verbindungen der Formel 18	11

A	WO 96 03357 A (BNFL FLUOROCHEMICALS LTD.) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Seite 4 -Seite 5; Beispiele 1-3,6	1-10

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Februar 2002	20/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Beslier, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11323

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SONDEJ S C ET AL: "Gem-Difluoro compounds: a convenient preparation from ketones and aldehydes by halogen fluoride treatment of 1,3-dithiolanes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 51, 1986, Seiten 3508-3513, XP002085716 ISSN: 0022-3263 das ganze Dokument	1-10
P,A	WO 01 64667 A (MERCK PATENT GMBH) 7. September 2001 (2001-09-07) das ganze Dokument	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9603357 A	08-02-1996	DE 69522794 D1	25-10-2001
		EP 0730566 A1	11-09-1996
		WO 9603357 A1	08-02-1996
		JP 9506372 T	24-06-1997
		US 5789580 A	04-08-1998
		ZA 9506220 A	14-03-1996
WO 0164667 A	07-09-2001	DE 10010537 A1	06-09-2001
		DE 10027102 A1	06-12-2001
		AU 4649701 A	12-09-2001
		WO 0164667 A1	07-09-2001