

(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

19. September 2013 (19.09.2013)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/135552 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 31/18 (2006.01) C07C 45/49 (2006.01)

C07F 9/46 (2006.01) C07C 47/52 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/054583

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. März 2013 (07.03.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12159240.6 13. März 2012 (13.03.2012) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **BELLER, Matthias** [DE/DE]; Kliffstr. 11, 18211 Nienhagen (DE). **NEUMANN, Helfried** [DE/DE]; Amberg 4A, 18055 Rostock (DE). **WU, Xiao-Feng** [CN/DE]; A.-Einstein-Str. 28, 18059 Rostock (DE). **KADYROV, Renat** [DE/DE]; Walter-Hesselbachstr. 190, 60389 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

1. Mai 2014

(54) Title: PHOSPHINITES AND AMIDOPHOSPHINITES AS LIGANDS IN CATALYTIC REACTIONS

(54) Bezeichnung : PHOSPHINITE UND AMIDOPHOSPHINITE ALS LIGANDEN IN KATALYTISCHEN REAKTIONEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing aromatic and heteroaromatic aldehydes by reacting halogen-substituted aromatics or heteroaromatics with CO and H₂ in the presence of a palladium catalyst, where the reaction takes place in the presence of a base, a palladium compound and phosphinite or amidophosphinite ligands. Furthermore, the invention relates to novel amidophosphinites and also palladium catalysts which are produced by reacting a palladium compound with phosphinite or amidophosphinite ligands.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden durch Umsetzung von Halogen-substituierten Aromaten oder Heteroaromaten mit CO und H₂ in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Base, einer Palladiumverbindung und Phosphinit- oder Amidophosphinitliganden stattfindet. Weiterhin betrifft die Erfindung neue Amidophosphinite sowie Palladiumkatalysatoren, die durch Umsetzung einer Palladiumverbindung mit Phosphinit- oder Amidophosphinitliganden hergestellt werden.



WO 2013/135552 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/18 C07F9/46 C07C45/49 C07C47/52
ADD.

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)

B01J C07F C07C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2005 014822 A1 (DEGUSSA [DE]) 5 October 2006 (2006-10-05) pages 3-4; claims ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

20 February 2014

Date of mailing of the international search report

05/03/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/054583

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TRZECIAK A M ET AL: "STRUCTURAL STUDIES OF PDCL ₂ L ₂ COMPLEXES WITH FLUORINATED PHOSPHINES, PHOSPHITES, AND PHOSPHINITES AS PRECURSORS OF BENZYL BROMIDE CARBONYLATION CATALYSTS, AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF CIS-PDCL ₂ [PPH ₂ (OET)] ₂ ", CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, NRC RESEARCH PRESS, CA, vol. 79, no. 5/06, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 752-759, XP001027391, ISSN: 0008-4042, DOI: 10.1139/CJC-79-5-6-752 cited in the application	14
Y	the whole document	1-13,15
X	ANNA M. TRZECIAK ET AL: "Palladium Chemistry Related to Benzyl Bromide Carbonylation: Mechanistic Studies", MONATSHFTE FÜR CHEMIE - CHEMICAL MONTHLY, vol. 131, no. 12, 13 December 2000 (2000-12-13), pages 1281-1291, XP055036961, ISSN: 0026-9247, DOI: 10.1007/s007060070007	14
Y	page 1281 - page 1283; compound 1d page 1288	1-15
X	KOSTAS I D ET AL: "A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 59, no. 19, 5 May 2003 (2003-05-05), pages 3467-3473, XP004421787, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(03)00474-5 compound 16	14
X	AKIHITO IIDA ET AL: "Asymmetric Grignard cross-coupling reaction using chiral ligands derived from carbohydrates.", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 61, no. 7, 1 January 1988 (1988-01-01), pages 2365-2367, XP055036920, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.61.2365 table 1; compounds 1,7 page 2367	14
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054583

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NAZAROV A A ET AL: "Synthesis of ferrocenylglucose phosphonite and bisphosphinite: Pd(II) and Pt(II) complexes, Pd-catalyzed allylic alkylation", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 58, no. 42, 14 October 2002 (2002-10-14), pages 8489-8492, XP004388259, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01027-X compounds 2,5 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054583

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005014822 A1	05-10-2006	CN 101151236 A	26-03-2008
		DE 102005014822 A1	05-10-2006
		EP 1874719 A1	09-01-2008
		JP 2008534547 A	28-08-2008
		US 2008188691 A1	07-08-2008
		WO 2006103148 A1	05-10-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J31/18 C07F9/46 C07C45/49 C07C47/52
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J C07F C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2005 014822 A1 (DEGUSSA [DE]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Seiten 3-4; Ansprüche ----- -/-	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

20. Februar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goebel, Matthias

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TRZECIAK A M ET AL: "STRUCTURAL STUDIES OF PDCL ₂ L ₂ COMPLEXES WITH FLUORINATED PHOSPHINES, PHOSPHITES, AND PHOSPHINITES AS PRECURSORS OF BENZYL BROMIDE CARBOXYLATION CATALYSTS, AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF CIS-PDCL ₂ [PPH ₂ (OET)] ₂ ", CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, NRC RESEARCH PRESS, CA, Bd. 79, Nr. 5/06, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 752-759, XP001027391, ISSN: 0008-4042, DOI: 10.1139/CJC-79-5-6-752 in der Anmeldung erwähnt	14
Y	das ganze Dokument	1-13,15
X	ANNA M. TRZECIAK ET AL: "Palladium Chemistry Related to Benzyl Bromide Carbonylation: Mechanistic Studies", MONATSHFTE FÜR CHEMIE - CHEMICAL MONTHLY, Bd. 131, Nr. 12, 13. Dezember 2000 (2000-12-13), Seiten 1281-1291, XP055036961, ISSN: 0026-9247, DOI: 10.1007/s007060070007	14
Y	Seite 1281 - Seite 1283; Verbindung 1d Seite 1288	1-15
X	KOSTAS I D ET AL: "A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 59, Nr. 19, 5. Mai 2003 (2003-05-05), Seiten 3467-3473, XP004421787, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(03)00474-5 Verbindung 16	14
X	AKIHITO IIDA ET AL: "Asymmetric Grignard cross-coupling reaction using chiral ligands derived from carbohydrates.", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 61, Nr. 7, 1. Januar 1988 (1988-01-01), Seiten 2365-2367, XP055036920, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.61.2365 Tabelle 1; Verbindungen 1,7 Seite 2367	14
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NAZAROV A A ET AL: "Synthesis of ferrocenylglucose phosphonite and bisphosphinite: Pd(II) and Pt(II) complexes, Pd-catalyzed allylic alkylation", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 58, Nr. 42, 14. Oktober 2002 (2002-10-14), Seiten 8489-8492, XP004388259, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01027-X Verbindungen 2,5 -----	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/054583

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005014822 A1	05-10-2006	CN 101151236 A	26-03-2008
		DE 102005014822 A1	05-10-2006
		EP 1874719 A1	09-01-2008
		JP 2008534547 A	28-08-2008
		US 2008188691 A1	07-08-2008
		WO 2006103148 A1	05-10-2006
