

(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. August 2010 (19.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/092039 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 279/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/051552

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2010 (09.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 003 466.8
11. Februar 2009 (11.02.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE** [DE/DE]; Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GHARNATI, Loubna** [MA/DE]; Plankstadterstr. 7, 68219 Mannheim (DE). **ARNOLD, Ulrich** [DE/DE]; Hans-Rott-Weg 12, 76646 Bruchsal (DE). **DÖRING, Manfred** [DE/DE]; Bienwaldstraße 13, 76744 Wörth (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Hauser Ring 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

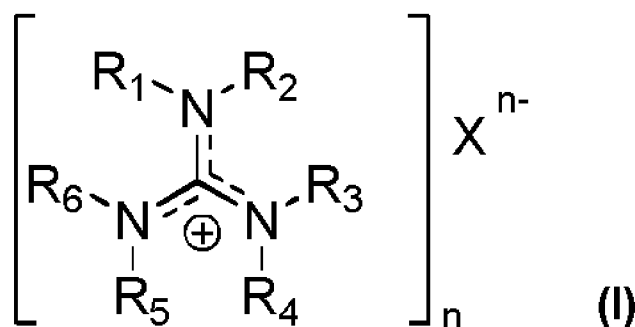
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HEXAALKYLGUANIDINIUM SALTS

(54) Bezeichnung : HEXAALKYLGUANIDINIUMSALZE



(57) Abstract: The invention relates to hexaalkylguanidinium salts of the general formula (I), wherein n = 2, 3, or 4 according to the charge of X; R₁-R₆ = organic groups; Xⁿ⁻ = tungstate (W₁₀O₂₃)⁴⁻, molybdate (Mo₁₀O₂₃)⁴⁻, silicon molybdate (SiMo₁₂O₄₀)⁴⁻, phosphorus peroxotungstate (PO₄((W(O)(O₂)₂)₄)³⁻, phosphorous peroxomolybdate (PO₄((Mo(O)(O₂)₂)₄)³⁻, phosphorus molybdate (PMo₁₂O₄₀)³⁻, phosphorus tungstate (PW₁₂O₄₀)³⁻, to a method for the production thereof, to the use thereof, and to a method for oxidizing organic substances.

(57) Zusammenfassung: Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel (I), wobei n = 2, 3 oder 4 entsprechend der Ladung von X; R₁-R₆ = organische Reste; Xⁿ⁻ = Wolframat (W₁₀O₂₃)⁴⁻, Molybdat (Mo₁₀O₂₃)⁴⁻, Siliziummolybdat (SiMo₁₂O₄₀)⁴⁻, Phosphorperoxowolframat (PO₄((W(O)(O₂)₂)₄)³⁻, Phosphorperoxomolybdat (PO₄((Mo(O)(O₂)₂)₄)³⁻, Phosphormolybdat (PMo₁₂O₄₀)³⁻, Phosphorwolframat (PW₁₂O₄₀)³⁻, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung und Verfahren zur Oxidierung organischer Substanzen.



WO 2010/092039 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderun-

gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Hexaalkylguanidiniumsalze

Alle in der vorliegenden Anmeldung zitierten Dokumente sind durch Verweis vollumfänglich in die vorliegende Offenbarung einbezogen (= incorporated by
5 reference in their entirety).

Die vorliegende Erfindung betrifft hexaalkylierte Guanidiniumsalze von Polyoxometallaten, Heteropolyoxometallaten und deren Peroxoderivaten, deren Herstellung und Verwendung, Gemische derer mit bestimmten ionischen
10 Flüssigkeiten und Verfahren zur katalytischen Oxidation von organischen Verbindungen.

Stand der Technik:

Bislang wurden Imidazolium-Polyoxometallate, -Heteropolyoxometallate oder
15 Peroxoderivate dieser Verbindungen als Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Beispiele sind die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen mit Imidazolium-Phosphorperoxowolframaten bzw. -Decawolframat als Katalysatoren (Bhupender S. Chhikara, Ramesh Chandra, Vibha Tandon, J. *Catal.* 2005, 230, 436-439; Bhupender S. Chhikara, Sarita Tehlan, A. Kumar, *Synlett* 2005, 63-66) unter Einsatz von Imidazoliumsalzen als Lösungsmittel
20 sowie die heterogene Epoxidierung von Alkenen mit Imidazolium-Peroxowolframat (Kazuya Yamaguchi, Chie Yoshida, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 530-531). Bei der letzteren Reaktion wurden konventionelle organische Lösungsmittel verwendet.

25 Beispiele für die Epoxidierung mit Imidazoliumsalzen als Lösungsmittel und Imidazolium-Polyoxometallaten, -Heteropolyoxometallaten oder Peroxoderivaten dieser Verbindungen als Katalysatoren finden sich in Serena Berardi, Marcella Bonchio, Mauro Carraro, Valeria Conte, Andrea Sartorel, Gianfranco Scorrano, *J. Org. Chem.* 2007, 72, 8954-8957, Anil Kumar, *Catal. Commun.* 2007, 8, 913-916 oder Lili Liu, Chuncheng Chen, Xuefeng Hu, Tariq Mohamood, Wanhong Ma, Jun Lin, Jincai Zhao, *New J. Chem.* 2008, 32, 283-289.

Ein weiteres Konzept, in dem Imidazolium-Peroxowolframatkatalysatoren

eingesetzt wurden, ist die heterogen katalysierte Oxidation von Sulfidverbindungen zu Sulfoxiden oder Sulfonen auf einer Festphase mit Siliziumoxidlinkern (Shi Xian-Ying, Wei Jun-Fa J. *Mol. Catal. A* 2008, 280, 142-147).

- 5 Die bis jetzt hergestellten Katalysatoren basieren ausschließlich auf Imidazoliumkationen mit Polyoxometallaten, -Heteropolyoxometallaten oder Peroxoderivaten dieser Verbindungen als Anionen und wurden zunächst lediglich in der katalytischen Oxidation von Alkoholen mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen oder der Oxidation von
- 10 Sulfid- zu Sulfoxid- oder Sulfonverbindungen getestet. Hierbei müssen hohe Temperaturen von 90°C angewendet werden. In der Publikation von Conte *et al.* wurden Alkene unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung epoxidiert, unter der Anwendung von heterogenem Polyoxowolframat und hochkonzentriertem (>90%) Wasserstoffperoxid. Diese hohe Konzentration des
- 15 Peroxids stellt mit seiner hochexplosiven Eigenschaft ein technisches Problem dar. Zwar werden von den Autoren Reaktionsbedingungen angegeben, jedoch lässt sich die Reaktionstemperatur durch die Mikrowellenleistung nur schlecht kontrollieren, da mit diesen Geräten nur Temperatur- und Druckintervalle in bestimmter Zeit angegeben werden können. Außerdem haben die Autoren ein
- 20 dreimaliges Recycling der Ionischen Flüssigkeit mit darin gelöstem Katalysator erwähnt, aber keine konkreten Ergebnisse angegeben. Bei Kumar *et al.* wurden Alkene nur in einem Imidazoliumsalz mit Tetrafluoroborat als Anion oxidiert. In der Publikation von Zhao *et al.* sind zwar mechanistische Studien zur Epoxidierung von Alkenen mit Imidazolium-Polyoxometallaten und
- 25 Wasserstoffperoxid durchgeführt worden, jedoch keine Recyclingversuche.

Aufgabe:

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es neue Verbindungen bereitzustellen, die als Katalysatoren eingesetzt werden können, dabei insbesondere für die
- 30 Oxidationskatalyse geeignet sind, und die in bestimmten ionischen Flüssigkeiten, insbesondere Guanidiniumsalzen, löslich sind.
- Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue, vorteilhafte Verfahren zur Oxidation von organischen Verbindungen, insbesondere Olefinen, bereitzustellen.

- Nicht zuletzt war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung vorteilhafte
5 Verwendungen der neuen Verbindungen zu finden.

Lösung:

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen dargestellten Verbindungen, Gemische, Verfahren und Verwendungen gelöst.

10

Begriffsdefinitionen:

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alle Mengenangaben, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Raumtemperatur“ eine Temperatur von 25°C. Temperaturangaben sind, soweit nicht anders angegeben, in Grad Celsius (°C).

- 20 Sofern nichts anderes angegeben wird, werden die angeführten Reaktionen bzw. Verfahrensschritte bei Normaldruck (Atmosphärendruck) durchgeführt.

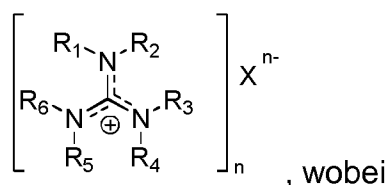
- Unter dem Begriff „ionische Flüssigkeit“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausschließlich aus Kationen und Anionen bestehende Flüssigkeiten verstanden. Diese weisen niedrige Schmelzpunkte von unter 100°C auf.
25 Insbesondere werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter ionischen Flüssigkeiten solche verstanden, die bei Temperaturen zwischen -10 und 80°C, insbesondere bei Raumtemperatur, flüssig sind. Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ und dessen Flexionsformen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelegentlich durch „IL“ abgekürzt.

30

Detaillierte Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer Ausführungsform Hexaalkylguanidiniumsalze von Polyoxymetallaten, Heteropolyoxometallaten

und deren Peroxoderivaten, der allgemeinen Formel I



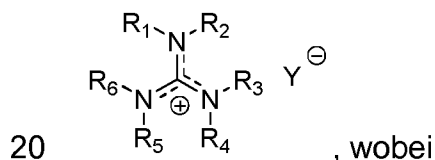
5 $n = 2, 3$ oder 4 entsprechend der Ladung von X ;

R_1 - R_6 = organische Reste;

X^{n-} = Wolframat ($W_{10}O_{23}$)⁴⁻, Molybdat ($Mo_{10}O_{23}$)⁴⁻, Peroxowolframat ($W_2O_4(O_2)_4$)²⁻,
 , Peroxomolybdat ($Mo_2O_4(O_2)_4$)²⁻, Siliziumpolyoxowolframat ($SiW_{12}O_{40}$)⁴⁻,
 Siliziumpolyoxomolybdat ($SiMo_{12}O_{40}$)⁴⁻, Phosphorperoxowolframat
 10 ($PO_4(W(O)(O_2)_2)_4$)³⁻, Phosphorperoxomolybdat ($PO_4(Mo(O)(O_2)_2)_4$)³⁻,
 Phosphorpolyoxowolframat ($PW_{12}O_{40}$)³⁻, Phosphorpolyoxomolybdat ($PMo_{12}O_{40}$)³⁻
 .

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der
 15 Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I.

Es wurden auch neue Gemische der Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I mit ionischen Flüssigkeiten, insbesondere mit Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel II



R_1 - R_6 = organische Reste;

Y^- = PF_6^- , BF_4^- , OTf (Tf = Trifluormethansulfonylgruppe CF_3SO_2), NTf_2^- ,
 Saccharinat, Tosylat, Acetat, Carbonat, Alkylsulfat, Alkylphosphat, Nitrat,
 Glycolat, Formiat, Thiocyanat, Lactat, Perchlorat oder Acylat

25 gefunden.

Ebenso wurde gefunden, dass die Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I als Oxidationskatalysatoren bei der Oxidation von organischen

Verbindungen, bevorzugt für die Oxidation von Olefinen, insbesondere die Epoxidierung von Olefinen, verwendet werden können.

Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn die Hexaalkylguanidiniumsalze der
5 allgemeinen Formel I im Gemisch mit den Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden. Dabei dienen die Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel II als Lösungsmittel für die Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I.

10 Die organischen Reste R_1 bis R_6 in der allgemeinen Formel I stehen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt für Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl-, Hexyl- und Octylreste.

Die Reste R_1 bis R_6 können dabei unabhängig voneinander jeweils die oben genannte Bedeutungen haben.

15 Bevorzugt ist es indes, wenn die Reste $R_1 = R_2$ und $R_3 = R_4 = R_5 = R_6$.

Die organischen Reste R_1 bis R_6 haben in der allgemeinen Formel II die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I.

Die Reste R_1 bis R_6 können dabei unabhängig voneinander jeweils die oben
20 genannte Bedeutungen haben.

Bevorzugt ist es indes, wenn die Reste $R_1 = R_2$ und $R_3 = R_4 = R_5 = R_6$.

Die erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I eignen sich überraschenderweise hervorragend als Oxidationskatalysatoren.

25 Insbesondere eignen sie sich für die Verwendung in der Oxidation von organischen Verbindungen, insbesondere der katalytischen Oxidation von Olefinen (Alkenen).

Hervorragende Ergebnisse werden bei der katalytischen Epoxidierung von Olefinen erzielt. Demgemäß ist die Verwendung der

30 Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I bei der Epoxidierung von Olefinen erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Als Oxidationsmittel sind in Kombination mit den erfindungsgemäßen

Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel I alle für die jeweiligen Reaktionen üblichen Oxidationsmittel, wie z.B. organische und anorganische Peroxide, Persäuren, Wasserstoffperoxid, Peroxosulfate oder Sauerstoff, geeignet.

- 5 Für Epoxidierungsreaktionen sind beispielsweise Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid, hervorragend geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Alkene epoxidiert.

- 10 Für die Epoxidierung im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders gut geeignete Olefine sind elektronenreiche und hochsubstituierte Olefine, insbesondere cyclische Olefine, d.h. deren Epoxidierung verläuft mit den Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel I als Oxidationskatalysatoren besonders gut.

15

Der Ersatz von teuren Katalysatoren und aufwendigen Reaktionsbedingungen durch einfachere und stabilere Alternativen ist im allgemeinen wünschenswert; dies wird durch die erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I, insbesondere in Ionischen Flüssigkeiten basierend auf dem Guanidinium-Grundgerüst im Sinne der Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel II, in überraschender Weise ausgezeichnet erreicht.

20

Die erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I sind, im Vergleich zu Imidazoliumsalzen, wesentlich stabiler gegenüber chemischen Umwandlungen, wie z.B. oxidativem Abbau und daher sehr vorteilhaft, insbesondere in Oxidationsreaktionen.

25

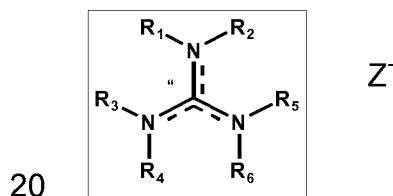
Die erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren in Form von komplexen Anionen und Hexaalkylguanidiniumkationen sind in der Literatur gänzlich unbekannt. Eine Verwendung der erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren in Ionischen Flüssigkeiten auf Guanidiniumbasis war bisher ebenso nicht bekannt.

30

Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschend gefunden,

dass die Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I in Guanidiniumsalzen als Reaktionsmedium einen Phasentransfercharakter aufweisen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I können in einem einfachen, einstufigen Verfahren hergestellt werden. Sie lassen sich in einfacher Weise aus handelsüblicher Säure mit dem entsprechenden Guanidiniumhalogenid in Wasser oder organischen Lösemitteln herstellen und sind damit kostengünstig.
- 10 Als handelsübliche Säure können diesbezüglich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wolframsäure, Molybdänsäure, Siliziumpolyoxowolframsäure, Siliziumpolyoxomolybdänsäure, Phosphorpolyoxowolframsäure, Phosphorpolyoxomolybdänsäure und Gemische davon eingesetzt werden.
- 15 Als Guanidiniumhalogenid können Guanidiniumhalogenide der allgemeinen Formel III



- mit $\text{Z}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ eingesetzt werden. Bevorzugt sind Chloride (Cl^-).
- Als organische Lösemittel können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I übliche organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden Lösungsmittel ausgewählt
- 25 aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Aceton, Methylethylketon, Acetonitril, Dichlormethan, Methanol, Ethanol, Propanolen, Butanolen, Dimethylether, Diethylether, und Gemische davon eingesetzt.
- In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, polare organische Lösungsmittel einzusetzen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe
- 30 bestehend aus Aceton, Methylethylketon, Methanol, Ethanol, Propanolen, Butanolen, Acetonitril, Dichlormethan, und Gemischen davon.
- Insbesondere bevorzugt ist es als organische Lösungsmittel solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Ethanol und Acetonitril und

Gemischen davon einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I können in Varianten der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, indem man

5 Guanidiniumhalogenide der allgemeinen Formel III in Wasser oder organischem Lösungsmittel

a) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Heteropolyoxometallsäuren, Polyoxometallsäuren und Gemischen davon, oder

10 b) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxometallsäuren, deren Salzen und Gemischen davon, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoffperoxid und/oder Mineralsäure, oder

c) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
15 Heteroperoxometallsäuren, Peroxometallsäuren, deren Salzen und Gemischen davon gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoffperoxid und/oder Mineralsäure,
umsetzt.

20 Dabei sind die genauen Reaktionsbedingungen von dem Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens ohne weiteres auszuwählen.

Durch Lösen der erfindungsgemäßen Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I in Guanidiniumsalzen mit äquivalentem Kation gemäß
25 allgemeiner Formel II wird ein katalytisches System für die Oxidation organischer Verbindungen, insbesondere die Epoxidierung von Olefinen, erhalten (die Löslichkeit der Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I in Guanidiniumsalzen mit äquivalentem Kation gemäß allgemeiner Formel II beträgt dabei normalerweise zwischen ca. 0,02 und 0,06, meist ca.
30 0,04 mg/ml).

Dabei werden die Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gelöst, bevorzugt zwischen einschließlich Raumtemperatur und einschließlich 60°C. Besonders vorteilhaft haben sich

dabei Raumtemperatur und, im Falle langsam löslicher Verbindungen, 60°C erwiesen.

Das erfindungsgemäße Oxidationsverfahren auf Basis der
5 Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I kann in einer Batchanlage oder kontinuierlichen Anlage genutzt werden. Bevorzugt ist die Anwendung in einer Batchanlage.

Der Umsatz von Alken, insbesondere Cycloocten, bei einer
10 Epoxidierungsreaktion mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem auf Basis der Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I in Gemisch mit den Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel II liegt bei mindestens 80% mit einer Selektivität von 99% bezüglich des Produkts.

15 Die erfindungsgemäß durchgeführten katalytischen Oxidationen sind vorteilhaft, da sie die Verwendung von niedrigen Reaktionstemperaturen (60°C) ermöglichen; eine stabil ablaufende Reaktion unter Phasentransferbedingungen wird ebenfalls ermöglicht, bei der selbst nach mehreren Reaktionszyklen keine Abnahme der Aktivität und der Selektivität zu
20 beobachten ist.

Sofern Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt wird ist es ein weiterer großer Vorteil, dass Wasser als einziges Nebenprodukt der Reaktion entsteht.

25

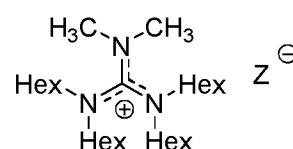
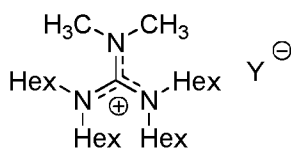
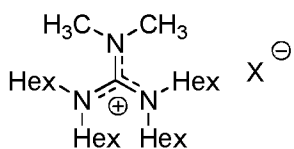
Nicht zuletzt ist es von Vorteil, dass sich das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auf Basis der Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I in Gemisch mit den Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel II in einfacher Weise sehr gut von den Produkten trennen lässt, z.B.
30 durch Extraktion und/oder Destillation. Diese Eigenschaft ermöglicht das Recycling des Katalysatorsystems ohne Aktivitäts- und Selektivitätsverlust. Dies ist ein entscheidender Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zu ähnlichen Systemen des Standes der Technik.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich ein Gemisch verschiedener organischer Substanzen gleichzeitig einer Oxidierung zu unterwerfen. Bei geeigneter Wahl der Verbindungen und
 5 Reaktionsbedingungen ist dabei eine selektive Oxidierung bestimmter Verbindungen möglich.

In einer bevorzugten Variante erfolgt die Oxidierung von organischen Substanzen mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem durch

- 10 a) Lösen von Hexaalkylguanidiniumsalz der allgemeinen Formel I in einer ionischen Flüssigkeit, bevorzugt Hexaalkylguanidiniumsalz der allgemeinen Formel II, bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C,
- b) Zugabe der organischen Verbindung,
- c) gegebenenfalls Zugabe eines internen Standards zur Überwachung der
 15 Reaktion,
- d) Zugabe des Oxidationsmittels,
- e) Rühren der Reaktionsmischung für eine Zeit zwischen 30 Minuten und 48 Stunden, bevorzugt 20 bis 28 Stunden,
- f) Isolation des Produkts durch Extraktion und/oder Destillation,
 20 gegebenenfalls unter Anlegen eines Vakuums.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II und III sind die folgenden:



wobei X⁻, Y⁻ und Z⁻ die oben angegebenen Bedeutungen haben und „Hex“ für
 25 Hexyl steht.

Die verschiedenen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung, z.B. diejenigen der verschiedenen abhängigen Ansprüche, können dabei in beliebiger Art und Weise miteinander kombiniert werden.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden nicht-limitierenden Beispiele erläutert.

Beispiele:

5

Beispiel 1:

Synthese von Polyoxowolfram-Komplexen

In einem 250ml Rundkolben wurden 24.2 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml heißem Wasser gelöst, mit 3M Salzsäure versetzt und kräftig gerührt. Nach dem Farbumschlag zu gelb wurden 9.7 mmol Guanidiniumchlorid und Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit viel Wasser gewaschen, mittels Zentrifuge abgetrennt und im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

15

Beispiel 2:

Herstellung von Tetrahexyldimethylguanidinium-Phosphorpolyoxowolfram

3.5 mmol Tetrahexyldimethylguanidiniumchlorid wurden in Wasser gut gerührt und mit 1.2 mmol Phosphorpolyoxowolframsäure umgesetzt. Die Mischung wurde für weitere 72 Stunden gerührt. Die wässrige Phase wurde mit einer Zentrifuge abgetrennt und der Rückstand mit viel Wasser bis zu neutralem pH gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde anschließend im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 91% erhalten und wurde mittels NMR, IR, ESI-MS und Elementaranalyse charakterisiert.

25

Beispiel 3:

Synthese von Peroxowolfram-Komplexen

In einem 100ml Dreihalskolben wurden 6.06 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit 10 ml H_2O_2 (30% in H_2O) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss erhitzt und bei konstanter Temperatur so lange gerührt, bis die Mischung farblos war. Danach wurde die Mischung abgekühlt und mit 6M Salzsäure bis pH = 3 angesäuert. Anschließend wurden zu der

30

Reaktionslösung 12.12 mmol des entsprechenden Guanidiniumchlorids in Dichlormethan tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit
5 Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Abschließend wurde an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden farblose Feststoffe bis harzartige Substanzen, je nach Art der Substituenten am Kation, erhalten, welche mittels NMR-, IR- und XRD-
10 Methoden charakterisiert werden konnten.

Beispiel 4:

Synthese von Phosphorperoxowolfram-Komplexen

In einem 100ml Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde
15 Wolframsäure bzw. Natriumwolframat mit 10 ml H₂O₂ (30% in H₂O) umgesetzt. Die Lösung wurde für 72 Stunden auf 60°C erhitzt und anschließend mit Phosphorsäure (48%) umgesetzt.

Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde zu der Reaktionslösung Guanidiniumchlorid in 40 ml Dichlormethan zugetropft. Die Reaktionsmischung
20 wurde für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet und schließlich an der Ölpumpe getrocknet. Das Produkt wurde in Form einer gelben harzartigen Masse erhalten.

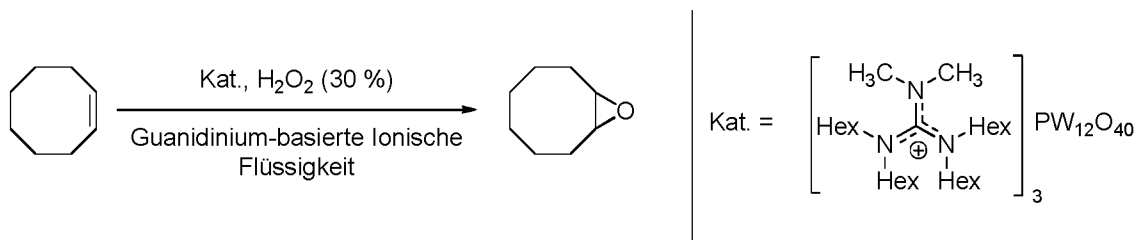
25

Beispiele 5 bis 7:

Katalytische Oxidation von Cycloocten

In einer Schlenkeinrichtung wurde der in Beispiel 2 hergestellte Katalysator in 1.0 ml Tetrahexyldimethylguanidinium-hexafluorophosphat, -tetrafluoroborat
30 oder -saccharinat bei ständigem Rühren (60°C) gelöst. Dazu wurden 1.0 mmol Cycloocten und 1.0 mmol Decan als interner Standard gegeben und die Reaktion durch Zugabe von 1.2 mmol Wasserstoffperoxid (30%-ig) gestartet. Es wurde für 24 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Die

Bestimmung der Umsätze und die Reaktionskontrolle erfolgten mittels Gaschromatographie.



In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Recyclingversuche, gemeinsam mit den
 5 Strukturen der verwendeten Hexaalkylguanidiniumsalze zusammengefasst.
 Insgesamt wurden vier Recyclingzyklen mit drei verschiedenen Guanidinium-
 basierten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Im ersten Reaktionszyklus
 wurde 1.0 mol% des Katalysators, bezogen auf das Substrat, verwendet. In den
 darauf folgenden Zyklen wurde die Menge auf 4.0 mol% erhöht. Die
 10 Produktselektivität lag bei allen durchgeführten Reaktionen über 99%.

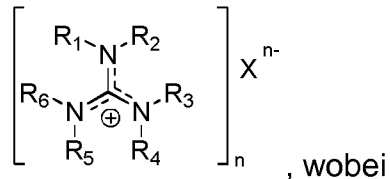
Ergebnisse der Recyclingversuche mit dem Guanidinium-
 Phosphorpolyoxowolfram-Katalysator in drei verschiedenen Guanidinium-
 basierten ionischen Flüssigkeiten

Zyklus Nr.	Umsatz [%] [*]		
1 (1 mol% Kat.)	0	0	0
2 (4 mol% Kat.)	73	83	65
3 (4 mol% Kat.)	81	77	83
4 (4 mol% Kat.)	91	75	77

15 ^{*} Umsatz des Edukts nach 24 Stunden Reaktionszeit.

Ansprüche:

1. Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I



5 $n = 2, 3$ oder 4 entsprechend der Ladung von X;

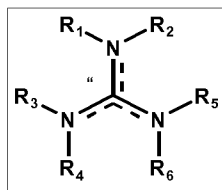
$\text{R}_1\text{-R}_6$ = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

X^{n-} = Wolframat $(\text{W}_{10}\text{O}_{23})^{4-}$, Molybdat $(\text{Mo}_{10}\text{O}_{23})^{4-}$, Peroxowolframat $(\text{W}_2\text{O}_4(\text{O}_2)_4)^{2-}$, Peroxomolybdat $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{O}_2)_4)^{2-}$, Siliziumpolyoxowolframat $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$, Siliziumpolyoxomolybdat $(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$, Phosphorperoxowolframat $(\text{PO}_4(\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2)_4)^{3-}$, Phosphorperoxomolybdat $(\text{PO}_4(\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2)_4)^{3-}$, Phosphorpolyoxowolframat $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, Phosphorpolyoxomolybdat $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$.

15

2. Verfahren zur Herstellung von Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Guanidiniumhalogenid der allgemeinen Formel III

20



Z^-

, wobei

$\text{R}_1\text{-R}_6$ = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

25

mit $\text{Z}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

in Wasser oder organischem Lösungsmittel

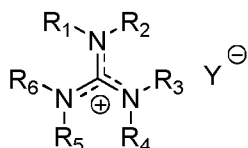
a) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Heteropolyoxometallsäuren, Polyoxometallsäuren und Gemischen davon, oder

30

b) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Polyoxometallsäuren, deren Salzen und Gemischen davon, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoffperoxid und/oder Mineralsäure, oder
- 5 c) mit Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Heteroperoxometallsäuren, Peroxometallsäuren, deren Salzen und Gemischen davon gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoffperoxid und/oder Mineralsäure, umgesetzt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Aceton, Methylethylketon, Methanol, Ethanol, Propanolen, Butanolen, Acetonitril, Dichlormethan und Gemischen davon, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Acetonitril, 15 Dichlormethan und Gemischen davon.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wolframsäure, Molybdänsäure, Siliziumpolyoxowolframsäure, 20 Siliziumpolyoxomolybdänsäure, Phosphorpolyoxowolframsäure, Phosphorpolyoxomolybdänsäure und Gemischen davon.
5. Verwendung von Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel I als Katalysator für Oxidationsreaktionen. 25
6. Verwendung nach Anspruch 5 für die Oxidierung von organischen Verbindungen, bevorzugt der Oxidierung von Olefinen, besonders bevorzugt der Epoxidierung von Olefinen, insbesondere besonders bevorzugt der Epoxidierung von Cycloocten. 30
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusammen mit ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium verwendet wird.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeiten Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel II

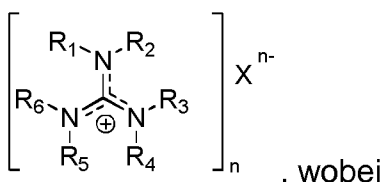


5 , wobei

R_1 - R_6 = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

Y^- = PF_6^- , BF_4^- , OTf, NTf_2^- , Saccharinat, Tosylat, Acetat, Carbonat, Alkylsulfat, Alkylphosphat, Nitrat, Glycolat, Formiat, Thiocyanat, Lactat, Perchlorat oder Acylat,
10 verwendet werden.

9. Gemisch von Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel I



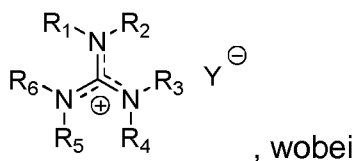
15 $n = 2, 3$ oder 4 entsprechend der Ladung von X ;

R_1 - R_6 = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

X^{n-} = Wolframat ($W_{10}O_{23}$)⁴⁻, Molybdat ($Mo_{10}O_{23}$)⁴⁻, Peroxowolframat ($W_2O_4(O_2)_4$)²⁻, Peroxomolybdat ($Mo_2O_4(O_2)_4$)²⁻, Siliziumpolyoxowolframat ($SiW_{12}O_{40}$)⁴⁻, Siliziumpolyoxomolybdat ($SiMo_{12}O_{40}$)⁴⁻, Phosphorperoxowolframat ($PO_4(W(O)(O_2)_2)_4$)³⁻, Phosphorperoxomolybdat ($PO_4(Mo(O)(O_2)_2)_4$)³⁻, Phosphorpolyoxowolframat ($PW_{12}O_{40}$)³⁻, Phosphorpolyoxomolybdat ($PMo_{12}O_{40}$)³⁻
20 mit ionischen Flüssigkeiten.

25

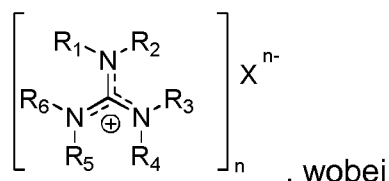
10. Gemisch nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeit Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel II



R_1 - R_6 = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

5 Y^- = PF_6^- , BF_4^- , OTf, NTf₂⁻, Saccharinat, Tosylat, Acetat, Carbonat, Alkylsulfat, Alkylphosphat, Nitrat, Glycolat, Formiat, Thiocyanat, Lactat, Perchlorat oder Acylat, eingesetzt werden.

10 11. Verfahren zur Oxidierung von organischen Verbindungen, wobei als Katalysatoren Hexaalkylguanidiniumsalze der allgemeinen Formel I

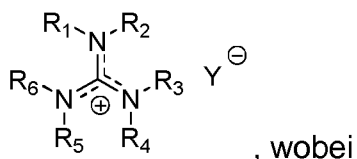


$n = 2, 3$ oder 4 entsprechend der Ladung von X ;

R_1 - R_6 = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

15 X^{n-} = Wolframat ($W_{10}O_{23}$)⁴⁻, Molybdat ($Mo_{10}O_{23}$)⁴⁻, Peroxowolframat ($W_2O_4(O_2)_4$)²⁻, Peroxomolybdat ($Mo_2O_4(O_2)_4$)²⁻, Siliziumpolyoxowolframat ($SiW_{12}O_{40}$)⁴⁻, Siliziumpolyoxomolybdat ($SiMo_{12}O_{40}$)⁴⁻, Phosphorperoxowolframat ($PO_4(W(O)(O_2)_2)_4$)³⁻, Phosphorperoxomolybdat ($PO_4(Mo(O)(O_2)_2)_4$)³⁻,
 20 Phosphorpolyoxowolframat ($PW_{12}O_{40}$)³⁻, Phosphorpolyoxomolybdat ($PMo_{12}O_{40}$)³⁻

bevorzugt im Gemisch mit Hexaalkylguanidiniumsalzen der allgemeinen Formel II



25 R_1 - R_6 = organische Reste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen;

$Y^- = PF_6^-$, BF_4^- , OTf, NTf_2^- , Saccharinat, Tosylat, Acetat, Carbonat, Alkylsulfat, Alkylphosphat, Nitrat, Glycolat, Formiat, Thiocyanat, Lactat, Perchlorat oder Acylat, eingesetzt werden.

5

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid, eingesetzt werden.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindungen Olefine oxidiert, insbesondere epoxidiert, werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/051552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C279/04

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)

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 practical, search terms used)

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/233033 A1 (KORTZ ULRICH [DE]. ET AL) 25 September 2008 (2008-09-25) paragraphs [0002], [0003], [0032] - [0054]; claims 1,4 ----- -/--	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2010

Date of mailing of the international search report

26/07/2010

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

Butkowskyj-Walkiw, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/051552

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PETZ WOLFGANG ET AL: "Reactions of C(NMe₂)₄ with Group 6 carbonyl compounds. Crystal structures of [C(NMe₂)₃][(CO)₅CrC(O)NMe₂], [C(NMe₂)₃]₂[Mo₂(CO)₁₀] and [C(NMe₂)₃][(CO)₄Mo(O₂CNMe₂)]" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN, DE, vol. 56, no. 3, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 306-314, XP009135758 ISSN: 0932-0776 Ergebnisse und Diskussion	1-13
Y	VALENTE ANABELA A ET AL: "Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids" 17 August 2004 (2004-08-17), JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD-DOI:10.1016/J.MOLCATA.2004.04.002, PAGE(S) 5 - 11, XP009135709 ISSN: 1381-1169 [retrieved on 2004-05-19] Results and discussion	1-13
Y	STOCKERT JUAN C ET AL: "Reactivity of protamines and model guanidinium compounds with tungsten and molybdenum heteropolyacids" 1 January 1994 (1994-01-01), BIOCELL, CENTRO REGIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNOLOGICAS, AR, PAGE(S) 77 - 87, XP009135369 ISSN: 0327-9545 Introduction; table 1	1-13
Y	ICHIDA HIKARU ET AL: "The structure of tetraguanidinium .alpha.-dodecamolybdosilicate monohydrate, (CH₆N₃)₄[SiMo₁₂O₄₀].H₂O" ACTA CRYSTALLOGRAPHICA. SECTION B, STRUCTURAL CRYSTALLOGRAPHY AND CRYSTAL CHEMISTRY, MUNKSGAARD, COPENHAGEN, DK, vol. B36, no. 6, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 1382-1387, XP009135406 ISSN: 0567-7408 * abstract	1-13

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/051552

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LYXELL DAN GOERAN ET AL: "Multicomponent polyanions. 44. The structure of tetraguanidinium dihydrogenpentamolybdodiphosphate monohydrate" 1 January 1991 (1991-01-01), ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, MUNKSGAARD, COPENHAGEN, DK LNKD- DOI:10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.45-0681, PAGE(S) 681 - 686 , XP009135381 ISSN: 0904-213X Description and discussion -----	1-13
Y	ROY S K ET AL: "17-Tungstophosphodiarsenate(V): synthesis and characterization of sodium, guanidinium and tetramethyl ammonium salts" 1 January 1991 (1991-01-01), JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, CALCUTTA; IN, PAGE(S) 462 - 464 , XP009135371 ISSN: 0019-4522 the whole document -----	1-13
Y	US 2003/211389 A1 (SCHLAIKJER CARL R [US]) 13 November 2003 (2003-11-13) paragraphs [0021], [0025] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/051552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008233033 A1	25-09-2008	W0 2008118619 A1	02-10-2008
US 2003211389 A1	13-11-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051552

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C279/04

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2008/233033 A1 (KORTZ ULRICH [DE] ET AL) 25. September 2008 (2008-09-25) Absätze [0002], [0003], [0032] - [0054]; Ansprüche 1,4 ----- -/--	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2010

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

Butkowskyj-Walkiw, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PETZ WOLFGANG ET AL: "Reactions of C(NMe₂)₄ with Group 6 carbonyl compounds. Crystal structures of [C(NMe₂)₃][(CO)₅CrC(O)NMe₂], [C(NMe₂)₃]₂[Mo₂(CO)₁₀] and [C(NMe₂)₃][(CO)₄Mo(O₂CNMe₂)]" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TUBINGEN, DE, Bd. 56, Nr. 3, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 306-314, XP009135758 ISSN: 0932-0776 Ergebnisse und Diskussion	1-13
Y	VALENTE ANABELA A ET AL: "Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids" 17. August 2004 (2004-08-17), JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD-DOI:10.1016/J.MOLCATA.2004.04.002, PAGE(S) 5 - 11, XP009135709 ISSN: 1381-1169 [gefunden am 2004-05-19] Results and discussion	1-13
Y	STOCKERT JUAN C ET AL: "Reactivity of protamines and model guanidinium compounds with tungsten and molybdenum heteropolyacids" 1. Januar 1994 (1994-01-01), BIOCELL, CENTRO REGIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNOLOGICAS, AR, PAGE(S) 77 - 87, XP009135369 ISSN: 0327-9545 Introduction; Tabelle 1	1-13
Y	ICHIDA HIKARU ET AL: "The structure of tetraguanidinium .alpha.-dodecamolybdosilicate monohydrate, (CH₆N₃)₄[SiMo₁₂O₄₀].H₂O" ACTA CRYSTALLOGRAPHICA. SECTION B, STRUCTURAL CRYSTALLOGRAPHY AND CRYSTAL CHEMISTRY, MUNKSGAARD, COPENHAGEN, DK, Bd. B36, Nr. 6, 1. Januar 1980 (1980-01-01), Seiten 1382-1387, XP009135406 ISSN: 0567-7408 * Zusammenfassung	1-13
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/051552

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	LYXELL DAN GOERAN ET AL: "Multicomponent polyanions. 44. The structure of tetraguanidinium dihydrogenpentamolybdodiphosphate monohydrate" 1. Januar 1991 (1991-01-01), ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, MUNKSGAARD, COPENHAGEN, DK LNKD- DOI:10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.45-0681, PAGE(S) 681 - 686 , XP009135381 ISSN: 0904-213X Description and discussion -----	1-13
Y	ROY S K ET AL: "17-Tungstophosphodiarsenate(V): synthesis and characterization of sodium, guanidinium and tetramethyl ammonium salts" 1. Januar 1991 (1991-01-01), JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, CALCUTTA; IN, PAGE(S) 462 - 464 , XP009135371 ISSN: 0019-4522 das ganze Dokument -----	1-13
Y	US 2003/211389 A1 (SCHLAIKJER CARL R [US]) 13. November 2003 (2003-11-13) Absätze [0021], [0025] -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2008233033	A1	25-09-2008	WO	2008118619 A1	02-10-2008
US 2003211389	A1	13-11-2003	KEINE		