

(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  
8. Februar 2007 (08.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/014932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 3/02 (2006.01) C07C 43/303 (2006.01)  
C07C 41/50 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/064845

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Juli 2006 (31.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 036 687.2 4. August 2005 (04.08.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RICHTER, Ingo [DE/DE]; Sternallee 120, 68723 Schwetzingen (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Str. 1a, 67433 Neustadt (DE). GRIESBACH, Ulrich [DE/DE]; Bodelschwingweg 34, 68305 Mannheim (DE). GERLACH, Till [DE/DE]; Karl-Dillinger Str. 31, 67071 Ludwigshafen (DE).

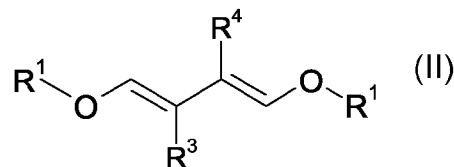
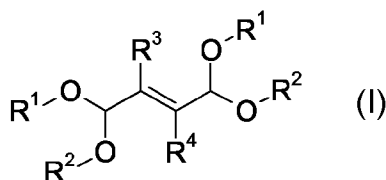
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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: PROCESS FOR PREPARING 1,1,4,4-TETRAALKOXYBUT-2-ENE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,1,4,4-TETRAALKOXY-BUT-2-ENDERIVATEN



(57) Abstract: Process for preparing 1,1,4,4-tetraalkoxybut-2-ene derivatives of the general formula (I), in which the radicals R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of one another are hydrogen, C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl, C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub> aryl such as phenyl, for example, or C<sub>5</sub> to C<sub>12</sub> cycloalkyl, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, together with the double bond to which they are attached, are a C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub> aryl radical such as, for example, phenyl, phenyl substituted one or more times by C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl, by halogen or by alkoxy, or a mono- or poly-unsaturated C<sub>5</sub> to C<sub>12</sub> cycloalkyl radical, and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently of one another are hydrogen, methyl, trifluoromethyl or nitrile, in which process 1,4-dialkoxy-1,3-butadienes of the formula (II), in which the radicals R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are assigned the same definition as in formula (I), are electrochemically oxidized in the presence of a C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl alcohol.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von 1,1,4,4-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten der allgemeinen Formel (I), in der die Reste R<sup>1</sup>, und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>12</sub>-Aryl wie zum Beispiel Phenyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit der Doppelbindung an die sie gebunden sind, einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylrest wie zum Beispiel Phenyl ein- oder mehrfach C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl, halogen- oder alkoxy-substituiertes Phenyl, oder einen ein oder mehrfach ungesättigten C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cyclo-alkylrest bilden, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Nitril bedeuten, bei dem 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiene der Formel (II), in der den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I zukommt, in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol elektrochemisch oxidiert werden.



WO 2007/014932 A1

## Verfahren zur Herstellung von 1,1,4,4-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von 1,1,4,4-Tetraalkoxybut-2-en aus 1,4-Dialkoxy-1,3-butadien in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol durch elektrochemische Oxidation.

- 10 Verschiedene nicht elektrochemische Verfahren zur Synthese von 1,1,4,4-Tetraalkoxy-but-2-en sind bereits bekannt.

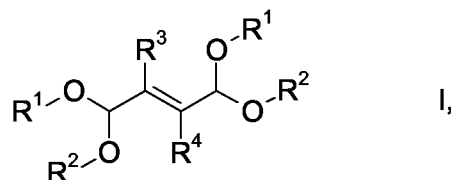
- So beschreibt EP-A 581 097 ausgehend von 2,5-Dimethoxydihydrofuran die Herstellung von 1,1,4,4-Tetramethoxy-but-2-en unter Verwendung wasserentziehender Reagenzien und Säureeinwirkung. Für den in EP-A 581 097 verwendeten Ausgangsstoff  
 15 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran sind elektrochemische Synthesen bereits bekannt. Ausgehend von Furanen wird bei dieser anodischen Methoxylierung, insbesondere Bromid als vorteilhafter Oxidationskatalysator (Mediator) eingesetzt. So beschreiben DE-A-27 10 420 und DE-A-848 501 die anodische Oxidation von Furanen in Gegenwart von Natrium- bzw. Ammoniumbromid als Leitsalze. Nachteilig an dieser zweistufigen  
 20 Synthese des 1,1,4,4-Tetramethoxy-but-2-ens sind das schwierig zu handhabende Furan, die Verwendung von Bromid als Mediator, der wasserentziehenden Mittel sowie die Bildung des Nebenproduktes 1,1,2,5,5-Pentamethoxybutan.

- Ein Syntheseverfahren ausgehend von Furan und Brom offenbart US-A 3240818. Auch  
 25 bei diesem Verfahren muss Furan gehandhabt werden. Brom ist als Oxidationsmittel nicht nur hochpreisig, sondern auch aufwendig und kostenintensiv hinsichtlich einer erforderlichen sachgerechten Entsorgung.

- Aufgabe war es deshalb, ein elektrochemisches Verfahren für die Herstellung von  
 30 Tetra-1,1,4,4-alkoxybut-2-enderivaten bereitzustellen, das wirtschaftlich ist und das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute und mit guter Selektivität zur Verfügung stellt.

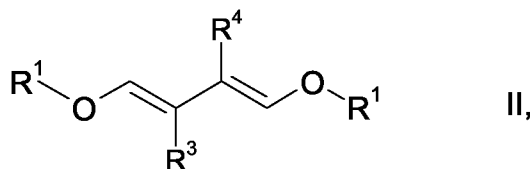
- Demgemäß wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten der allgemeinen Formel (I),

35



in der die Reste R<sup>1</sup>, und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>12</sub>-Aryl wie zum Beispiel Phenyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

zusammen mit der Doppelbindung an die sie gebunden sind, einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylrest wie zum Beispiel Phenyl ein- oder mehrfach C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl, halogen- oder alkoxy-substituiertes Phenyl, oder einen ein oder mehrfach ungesättigten C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest bilden, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Nitril bedeuten, gefunden, bei dem 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiene der Formel II



in der den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I zukommt, in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol elektrochemisch oxidiert werden. Bevorzugt ist der Rest R<sup>1</sup> ein Methylrest.

Alle möglichen Diastereomeren, Enantiomeren und E,Z-Isomeren, Stereoisomere und deren Mischungen der Verbindungen der Formeln I und II sollen erfasst sein, insbesondere daher neben den reinen Diastereomeren, Enantiomeren und Isomeren die entsprechenden Gemische.

Im Vergleich zu dem in den Verfahren des Standes der Technik als Edukt verwendeten Furan sind 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiene wesentlich kostengünstiger. Aufgrund eines höheren Siedepunktes der 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiene verringert sich zudem der Kühlaufwand während der Reaktion und höhere Reaktionstemperaturen werden möglich. Ein wesentlicher weiterer Vorteil dieses Edukts ist zudem seine deutlich geringere Toxizität. 1,4-Dimethoxy-1,3-butadiene sind an sich bekannt. 1,4-Dimethoxy-1,3-butadien kann durch Methylierung von 1,4-Butindiol zu 1,4-Dimethoxy-2-butin und dessen Umlagerung wie dies beispielsweise bei L. Brandsma in *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier Ltd. 2004, S. 204 und P.E. van Rijn et al. *J.R. Neth. Chem. Soc.* 100, 198, 372-375, beschrieben ist, hergestellt werden. Wie von H. Hiranuma et al., *J. Org. Chem.* 1982, 47, 5083-5088 beschrieben, wird nach der Aufarbeitung ein Isomerengemisch von Z,Z / Z,E / E,E ≈ (59 ± 5):(35 ± 5):(6 ± 3)-1,4-Dialkoxy-1,3-butadien erhalten und dieses wird vorzugsweise in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die Herstellung der in 2- und 3-Position substituierten 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiene erfolgt analog.

Im Elektrolyten wird der C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol, bezogen auf das 1,4-Dialkoxy-1,3-butadien-Derivat der allgemeinen Formel (II), äquimolar oder im Überschuss von bis zu 1:20 eingesetzt und dient dann gleichzeitig als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die gebildete Verbindung der allgemeinen Formel (I). Bevorzugt wird ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol und ganz besonders bevorzugt Methanol eingesetzt.

Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen inerten Lösungsmittel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielhaft genannt seien Dimethylformamid, Dimethylcarbonat, Acetonitril oder Propylencarbonat.

5

Als Leitsalze, die in der Elektrolyselösung enthalten sind, handelt es sich im Allgemeinen um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Kalium-, Natrium-, Lithium-, Eisen-, Alkali, Erdalkali, Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)ammonium-, bevorzugt Tri(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-methylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat oder Perchlorat in Betracht.

10

Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

15

Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS), Methyltriethylammoniummethylsulfat oder Methyl-tri-propylmethylammoniummethylsulfate.

Daneben eignen sich als Leitsalze auch ionische Flüssigkeiten. Geeignete ionische Flüssigkeiten sind beschrieben in "Ionic Liquids in Synthesis", Hrsg. Peter Wasserscheid, Tom Welton, Verlag Wiley VCH, 2003, Kap. 3.6, Seiten 103 – 126.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen.

25

Besonders geeignet sind Elektrolysezellen, bei denen der Anodenraum vom Kathodenraum durch eine Membrane oder ein Diaphragma getrennt sind und ganz besonders geeignet sind ungeteilte bipolar geschaltete Kapillarspaltzellen oder Plattenstapelzellen, bei denen die Elektroden als Platten ausgestaltet sind und planparallel angeordnet sind (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1999 electronic release, Sixth Edition, VCH-Verlag Weinheim, Volume Electrochemistry, Chapter 3.5. special cell designs sowie Chapter 5, Organic Electrochemistry, Subchapter 5.4.3.2 Cell Design). Solche Elektrolysezellen sind z.B. auch in DE-A-19533773 beschrieben.

30

Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 3 bis 5 mA/cm<sup>2</sup>. Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 55°C, bevorzugt 20 bis 40°C. Im allgemeinen wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um eine Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

40

Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise graphitische Materialien, Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs  $RuO_xTiO_x$ , Metalle wie Blei oder Nickel oder bor-dotierter Diamant, Bevorzugt sind Graphit und Platin. Weiterhin sind Anoden mit Diamantoberflächen bevorzugt.

5

Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edelstahl, Nickel; Blei Quecksilber oder Edelmetalle wie Platin, bor-dotierter Diamant sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht, wobei Graphit bevorzugt ist.

10 Insbesondere bevorzugt ist das System Graphit als Anode und Kathode.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolyselösung nach allgemeinen Trennmethoden aufgearbeitet. Hierzu wird die Elektrolyselösung im allgemeinen zunächst auf einen pH-Wert von 8 bis 9 gebracht, anschließend destilliert und die einzelnen Verbindungen werden in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation, Destillation oder chromatographisch erfolgen.

20 Beispiele

Beispiel 1 – 1,1,4,4-Tetramethoxy-but-2-en

25 Apparatur: Ungeteilte Plattenstapelzelle mit 6 Grafit Elektroden (65 mm  $\varnothing$ , Abstand: 1 mm, 5 Spalten)

Anode und Kathode: Graphit

Elektrolyt: 47 g eines Gemischs von E,E-, E,Z- und Z,Z-1,4-Dimethoxybutadien

30 20 g Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS)  
717 g Methanol

Elektrolyse mit 2,5 F/mol 1,4-Dimethoxy-1,3-butadien

Stromdichte: 3,4 A  $dm^{-2}$

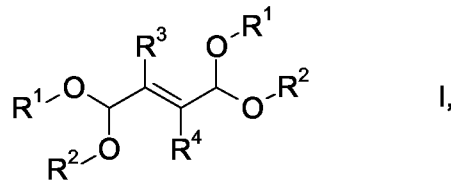
Temperatur: 24°C

35 Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der Elektrolyt 5 h mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 250 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt.

40 Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyseaustrag destillativ vom Methanol befreit und der Rückstand bei 54-64°C und 2 mbar destilliert. Hierbei erhielt man 46 g entsprechend einer Ausbeute von 62 % 1,1,4,4-Tetramethoxy-but-2-en. Die Selektivität betrug 84 %.

## Patentansprüche

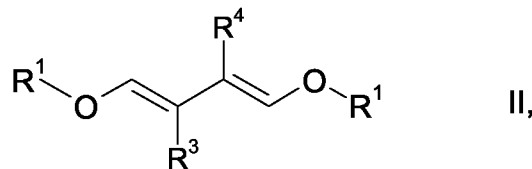
1. Verfahren zur Herstellung von 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten der allgemeinen Formel (I),



5

- in der die Reste R<sup>1</sup>, und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit der Doppelbindung an die sie gebunden sind, einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylrest, ein- oder mehrfach C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl, halogen- oder alkoxy-substituiertes Phenyl, oder einen ein oder mehrfach ungesättigten C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest bilden, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Nitril bedeuten, bei dem 1,4-Dialkoxy-1,3-butadien der Formel II

10



15

in der den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I zukommt, in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol elektrochemisch oxidiert wird.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohol um Methanol handelt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol des 1,4-Dialkoxy-1,3-butadiens der allgemeinen Formel (II) mindestens
- 25 1 Mol Alkylalkohol eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man das Verfahren in einem Elektrolyten ausführt, der als Leitsalz Natrium-, Kalium-, Lithium-, Eisen, Tetra-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)ammoniumsalze mit Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Aryl-sulfaten, Halogeniden, Phosphaten, Carbonaten, Alkylphosphaten, Alkylcarbonaten, Nitrat, Alkoholaten, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat oder Perchlorat als Gegenion oder ionische Flüssigkeiten enthält.
- 30
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer bipolar geschalteten Kapillarspaltzelle oder Plattenstapelzelle oder in einer geteilten Elektrolysezelle ausgeführt wird.
- 35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/064845A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C25B3/02 C07C41/50 C07C43/303

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)  
C25B 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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 581 097 A1 (BASF AG [DE]) 2 February 1994 (1994-02-02) cited in the application the whole document	1-5
A	HIRANUMA, HIDETOSHI ET AL: "1,4-Dimethoxy-1,3-butadiene as a donor diene in Diels-Alder cycloadditions" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 47, no. 26, 1982, pages 5083-5088, XP002406999 cited in the application Seite 5085, Reaktionsgleichung (12) page 5088, left-hand column, line 23 - right-hand column, line 5	1-5

 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 November 2006

Date of mailing of the international search report

24/11/2006

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, Gudrun

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/064845

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 44 989 A1 (BASF AG [DE]) 22 March 2001 (2001-03-22) example 4 -----	1-5
A	WO 2004/106316 A (BASF AG [DE]; GRIESBACH ULRICH [DE]; QUAISER CLAUDIA [DE]; HERMELING D) 9 December 2004 (2004-12-09) claims 1,4 -----	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/064845

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0581097	A1	02-02-1994	DE	4223889 A1		27-01-1994
			JP	3334952 B2		15-10-2002
			JP	6166650 A		14-06-1994
			US	5338888 A		16-08-1994
DE 19944989	A1	22-03-2001	AT	244778 T		15-07-2003
			CA	2385240 A1		29-03-2001
			WO	0121857 A1		29-03-2001
			EP	1230433 A1		14-08-2002
			ES	2203514 T3		16-04-2004
			JP	2003509593 T		11-03-2003
			US	6764589 B1		20-07-2004
WO 2004106316	A	09-12-2004	DE	10324192 A1		23-12-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C25B3/02 C07C41/50 C07C43/303

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C25B 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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 581 097 A1 (BASF AG [DE]) 2. Februar 1994 (1994-02-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-5
A	HIRANUMA, HIDETOSHI ET AL: "1,4-Dimethoxy-1,3-butadiene as a donor diene in Diels-Alder cycloadditions" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 47, Nr. 26, 1982, Seiten 5083-5088, XP002406999 in der Anmeldung erwähnt Seite 5085, Reaktionsgleichung (12) Seite 5088, linke Spalte, Zeile 23 - rechte Spalte, Zeile 5	1-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, Gudrun

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 44 989 A1 (BASF AG [DE]) 22. März 2001 (2001-03-22) Beispiel 4 -----	1-5
A	WO 2004/106316 A (BASF AG [DE]; GRIESBACH ULRICH [DE]; QUAISSER CLAUDIA [DE]; HERMELING D) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) Ansprüche 1,4 -----	1-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/064845

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0581097	A1	02-02-1994	DE	4223889 A1	27-01-1994
			JP	3334952 B2	15-10-2002
			JP	6166650 A	14-06-1994
			US	5338888 A	16-08-1994
DE 19944989	A1	22-03-2001	AT	244778 T	15-07-2003
			CA	2385240 A1	29-03-2001
			WO	0121857 A1	29-03-2001
			EP	1230433 A1	14-08-2002
			ES	2203514 T3	16-04-2004
			JP	2003509593 T	11-03-2003
			US	6764589 B1	20-07-2004
WO 2004106316	A	09-12-2004	DE	10324192 A1	23-12-2004