

(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
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124897 A1

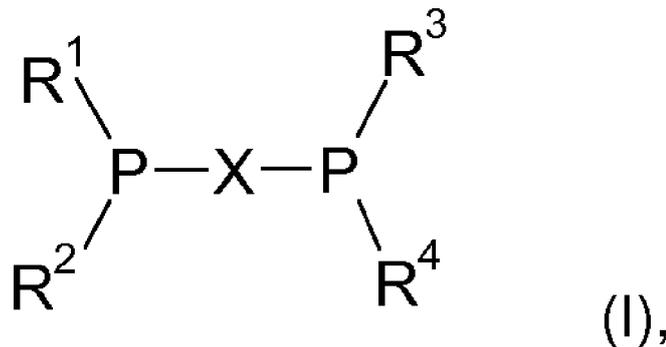
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/50 (2006.01) C07B 47/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054057
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2009 (06.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08154184.9 8. April 2008 (08.04.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WISSEL-STOLL, Kathrin** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **BIEL, Markus Christian** [DE/DE]; E7/3, 68159 Mannheim (DE). **KLOPSCH, Rainer** [DE/DE]; Weinsheimer Hauptstrasse 26, 67551 Worms (DE). **GERHARD, Dirk** [DE/DE]; Gebbertstr. 62, 91052 Erlangen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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)

- (54) Title: COMPLEX COMPOUND CONTAINING A METAL ATOM AND PHOSPHINE DERIVATIVE AS THE LIGAND
- (54) Bezeichnung: KOMPLEXVERBINDUNG, ENTHALTEND METALLATOM UND PHOSPHINDERIVAT ALS LIGAND



(57) Abstract: A complex compound, containing at least (a) one metal atom and (b) a phosphine of the general formula (I), in which R¹, R², R³ and R⁴ represent an organic residue independently of each other, and X represents a hydrocarbon group contain a total of 2 to 20 carbon atoms, wherein the hydrocarbon group contains at least one carbon atom bonded to no or only one hydrogen atom as a substituent.

(57) Zusammenfassung: Komplexverbindung, enthaltend mindestens (a) ein Metallatom und (b) ein Phosphinder allgemeinen Formel (I) in der R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen und X für eine Kohlenwasserstoffgruppe aus insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Kohlenwasserstoffgruppe mindestens ein Kohlenstoffatom enthält, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

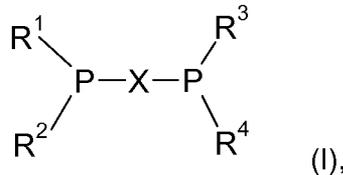
WO 2009/124897 A1

Komplexverbindung, enthaltend Metallatom und Phosphinderivat als Ligand

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Komplexverbindung, welche mindestens

- (a) ein Metallatom und
- (b) ein Phosphin der allgemeinen Formel (I) enthält,



10

in der R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen und X für eine Kohlenwasserstoffgruppe aus insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Kohlenwasserstoffgruppe mindestens ein Kohlenstoffatom enthält, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

15

Komplexverbindungen aus Metallatomen und Phosphinderivaten als Liganden werden insbesondere als Katalysatoren bei chemischen Umsetzungen verwendet.

20

Von Bedeutung sind derartige Komplexverbindungen z. B. bei der Herstellung von Alkenylverbindungen. Aus WO 99/67259, EP -A 1 203 773 und EP-A 1 528 064 sind Verfahren zur Herstellung von Alkenylphosphonsäurederivaten bekannt, bei denen verschiedene Komplexverbindungen mit Phosphinderivaten als Liganden eingesetzt werden.

25

Tertiäre Phosphine und ihre Herstellung sind z. B. in WO 2006/084878 beschrieben.

Bei derartigen Verfahren ist grundsätzlich eine möglichst hohe Ausbeute und Selektivität gewünscht. Darüber hinaus sollen die Einsatzstoffe möglichst leicht und günstig herstellbar sein, sowie im Falle von Katalysatoren eine lange Lebensdauer aufweisen. Katalysatoren sollen aus dem Produktgemisch leicht abtrennbar und wieder verwendbar sein.

30

Es bestand die Aufgabe, Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, welche hohe Ausbeuten und/oder Selektivitäten bewirken und möglichst auch die übrigen vorstehenden Eigenschaften aufweisen.

35

Demgemäß wurden die eingangs definierten Komplexverbindungen und ihre Verwendung als Katalysator bei chemischen Umsetzungen gefunden. Gefunden wurde auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylphosphonsäurederivaten.

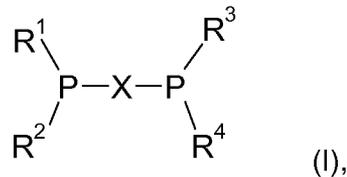
40

Zur Komplexverbindung

Die Komplexverbindung enthält

5

- (a) ein Metallatom und
- (b) ein Phosphin der allgemeinen Formel (I)



10

in der R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen und X für eine Kohlenwasserstoffgruppe aus insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Kohlenwasserstoffgruppe mindestens ein Kohlenstoffatom enthält, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

15

Zum Metallatom

- 20 Es kann sich dabei insbesondere um phosphororganische Komplexe handeln, in denen das Metallatom in der Oxidationsstufe (0), (I), (II) oder (III) vorliegen kann.

Bevorzugt liegt das Metallatom in der Oxidationsstufe (0) vor.

- 25 Bei dem Metallatom handelt es sich insbesondere um ein Metall der Gruppe VIII b des Periodensystems. Besonders bevorzugt handelt es sich um Nickel (Ni), Palladium (Pd) oder Platin (Pt). Ganz besonders bevorzugt ist Nickel, insbesondere Nickel in der Oxidationsstufe (0).

30

Zum Phosphin

Zu R¹ bis R⁴

- 35 In Formel (I) stehen R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest.

- 40 Es kann sich dabei insbesondere um einen unsubstituierten oder substituierten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen handeln. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff,

Schwefel oder Phosphor oder Halogene, z. B. als Bestandteil von funktionellen Gruppen, enthalten.

5 Bevorzugte Phosphine sind solche, bei dem die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für

* einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 aliphatischen Kohlenstoffatomen, bei dem eine oder mehrere der CH₂-Gruppen auch durch Heteroatome, wie -O-,
10 oder durch Heteroatom enthaltende Gruppen, wie -CO- oder -NR-, ersetzt sein können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Arylgruppen ersetzt sein können;

* einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Rest mit einem Ring
15 oder zwei oder drei kondensierten Ringen, bei dem eines oder mehrere Ringatome durch Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff, substituiert sein können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt sein können;
oder bei dem die Reste R¹ zusammen mit R² und/oder R³ zusammen mit R⁴ für

20 * eine unsubstituierte oder substituierte, aliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppe mit 3 bis 10 Atomen in der Kette;

stehen.

25

Als Beispiele der bevorzugten einwertigen Reste R¹, R², R³ und R⁴ seien Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek.-Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek.-Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-2-butyl (tert.-Amyl), 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2-Methoxy-2-propyl, Methoxy, Ethoxy, 1-Propoxy, 2-Propoxy (sek.-Propoxy), 1-Butoxy, 2-Butoxy (sek.-Butoxy), 2-Methyl-1-propoxy (iso-Butoxy), 2-Methyl-2-propoxy (tert.-Butoxy), 1-Pentoxy, 2-Pentoxy, 3-Pentoxy, 2-Methyl-2-butoxy (tert.-Amoxy), 1-Hexoxy, 2-Hexoxy, 3-Hexoxy, 2-Methyl-2-pentoxy, 3-Methyl-3-pentoxy, Phenyl, 2-Methylphenyl (o-Tolyl), 3-Methylphenyl (m-Tolyl), 4-Methylphenyl (p-Tolyl), 2,6-Dimethylphenyl,
35 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 5-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 2-(1,3,5-Triazin)yl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 1-Isochinolyl und 8-Isochinolyl, Cyclohexyl, Cyclopropyl und Cycloheptyl genannt.

40

Als Beispiele der bevorzugten zweiwertigen Reste R¹ zusammen mit R² und/oder R³ zusammen mit R⁴ seien 1,4-Butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-butylen, 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-butylen, 1,4-Dimethoxy-1,4-butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-dimethoxy-1,4-butylen,

1,5-Pentylen, 1,5-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,5-Dimethoxy-1,5-pentylen, 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,5-Dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, 3-Oxa-1,5-dimethyl-1,5-pentylen, 3-Oxa-1,5-dimethoxy-1,5-pentylen, 3-Oxa-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-pentylen, 3-Oxa-1,5-dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentylen, 1,5-Cyclooctylen, 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctylen, 3,7-Bicyclo[3.3.1]nonylen, genannt.

Besonders bevorzugt sind Phosphine, bei denen R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten C_3 - bis C_{12} -Alkylrest, bei dem an das α -Kohlenstoffatom höchstens ein Atom aus der Reihe Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod gebunden ist, bedeuten; und/oder bei dem R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Rest mit 6 Ringatomen, bei dem ein, zwei oder drei Ringatome durch Stickstoff substituiert sein können, bedeuten; und/oder bei dem R^1 zusammen mit R^2 und/oder R^3 zusammen mit R^4 eine unsubstituierte oder substituierte, aliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppe mit 4 bis 7 Atomen in der Kette und insgesamt nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen, bedeuten.

Bei dem unsubstituierten oder substituierten C_3 - bis C_{12} -Alkylrest, bei dem an das α -Kohlenstoffatom höchstens ein Atom aus der Reihe Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod gebunden ist, handelt es sich um einen so genannten, am α -Kohlenstoffatom verzweigten Alkylrest. Bevorzugt sind an das α -Kohlenstoffatom mindestens zwei weitere Kohlenstoffatome gebunden. Bei dem dritten, an das α -Kohlenstoffatom gebundene Atom handelt es sich bevorzugt um Wasserstoff, Kohlenstoff oder um ein Heteroatom, wie beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Als bevorzugte Beispiele seien 2-Propyl (sek.-Propyl), 2-Butyl (sek.-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 2-Methyl-2-butyl (tert.-Amyl) und 2-Methoxy-2-propyl genannt.

Als bevorzugte Beispiele für einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Rest mit 6 Ringatomen, bei dem ein, zwei oder drei Ringatome durch Stickstoff substituiert sein können, seien Phenyl, 2-Methylphenyl (o-Tolyl), 3-Methylphenyl (m-Tolyl), 4-Methylphenyl (p-Tolyl), 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl und 2-Pyridyl genannt.

Als bevorzugte Beispiele der zweiwertigen Reste R^1 zusammen mit R^2 und/oder R^3 zusammen mit R^4 seien 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-dimethoxy-1,4-butylen, 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,5-Dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentylen, 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctylen, 1,3,5,7-Tetramethyl-3,7-bicyclo[3.3.1]nonylen und 4,8,9-Trioxa-1,3,5,7-tetramethyl-3,7-bicyclo[3.3.1]nonylen genannt.

Besonders bevorzugt sind Phosphine bei denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für einen Kohlenwasserstoffrest ohne Heteroatome stehen, welcher vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen enthält. Ganz besonders bevorzugt sind Phosphine, bei denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine C2

bis C10 Alkylgruppe oder eine C5 bis C10 Arylgruppe oder C3 bis C7 Cycloalkylgruppe stehen. Insbesondere genannt seien die Phenylgruppe, Tolylgruppe und Cyclohexylgruppe.

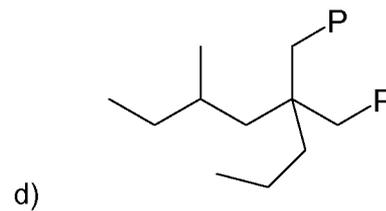
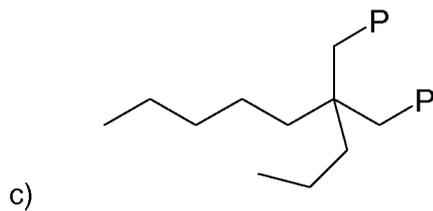
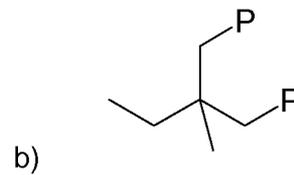
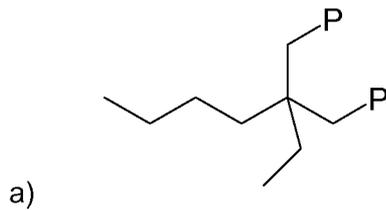
5

Zu X

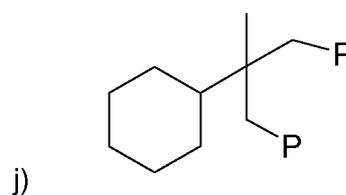
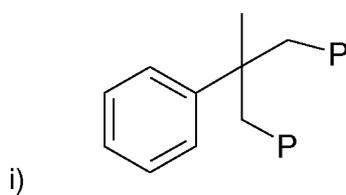
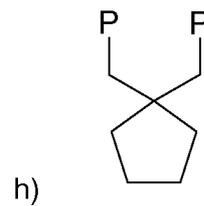
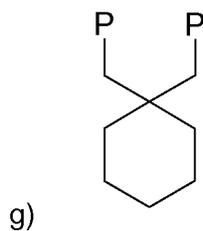
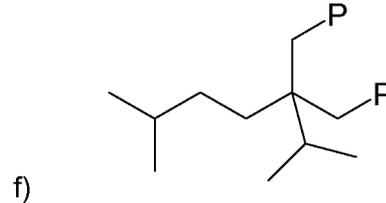
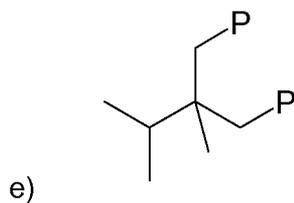
Bei X in Formel I handelt es sich um eine Kohlenwasserstoffgruppe, d.h. eine organische Gruppe, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Die Kohlenwasserstoffgruppe kann aromatische Gruppen oder cycloaliphatische Gruppen enthalten.

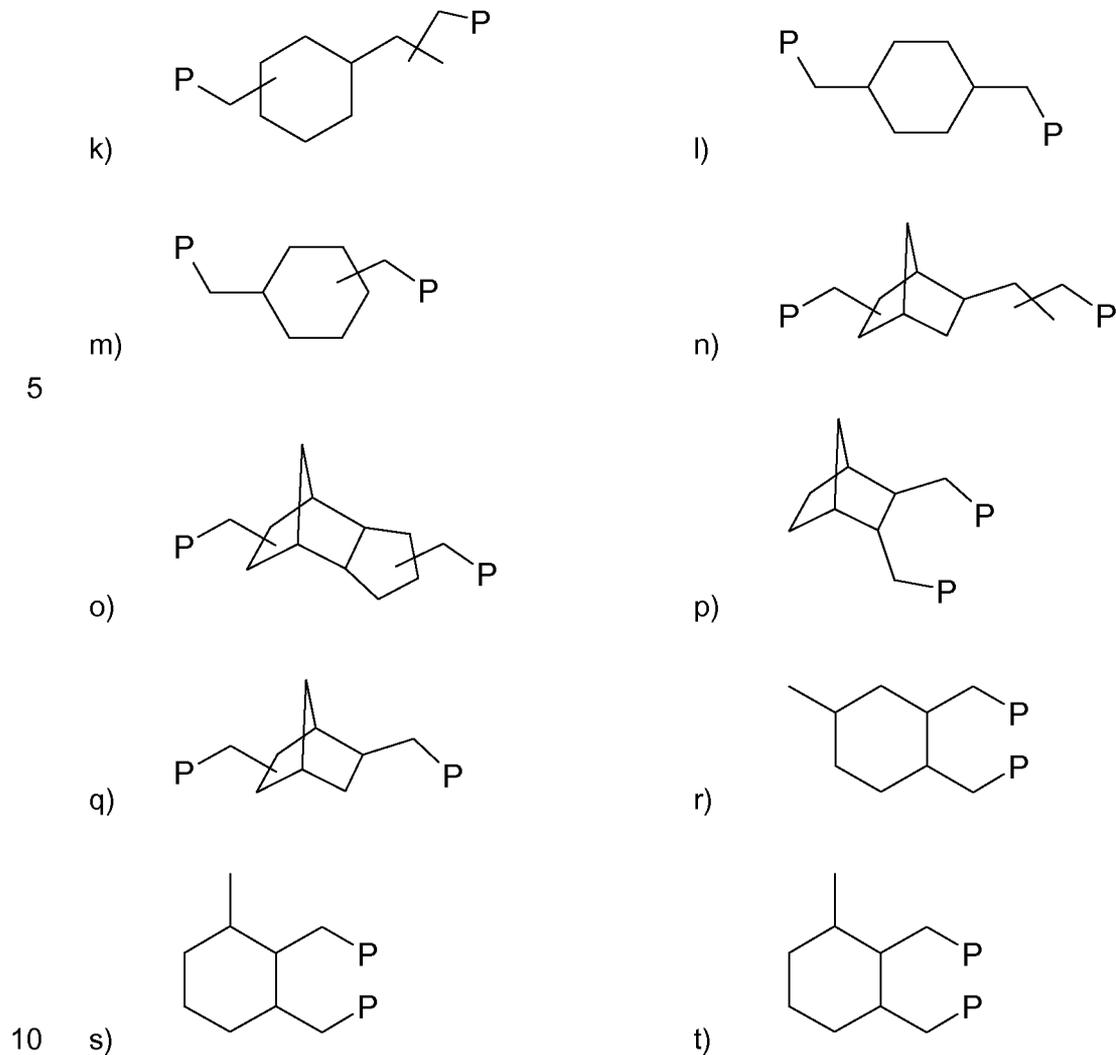
Exemplarisch sind einige Strukturen für die Gruppe X, welche an die Phosphoratome P ist, aufgeführt:

15



20





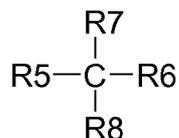
Es kann sich bei den Phosphinen der Formel I auch um Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichen Gruppen X handeln, z.B. Gemische von Verbindungen mit Gruppen c) und d), insbesondere im Verhältnis 10:1 bis 1:10.

Vorzugsweise steht X für eine Alkylengruppe.

Insbesondere steht X für eine Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise Alkylengruppe aus 2 bis 15 C Atomen, insbesondere aus 4 bis 12 C Atomen.

Die Kohlenwasserstoffgruppe, bzw. Alkylengruppe X enthält mindestens ein Kohlenstoffatom, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt. Vorzugsweise enthält sie ein oder zwei, vorzugsweise genau ein derartiges Kohlenstoffatom. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Kohlenstoffatom, welches kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

Insbesondere kommen Alkylengruppen X der Formel II



- 5 In Betracht, worin R5 und R6 unabhängig voneinander für eine C 1 bis C4 Alkylengruppe, R7 für ein H-Atom oder eine C1 bis C7 Alkylgruppe, vorzugsweise eine C1 bis C5 Alkylgruppe und R8 für eine C1 bis C7 Alkylgruppe, vorzugsweise eine C1 bis C5 Alkylgruppe, steht.
- 10 Besonders bevorzugt stehen R5 und R6 für eine Methylengruppe, R7 für ein H-Atom oder eine C1 bis C7 Alkylgruppe, vorzugsweise C1 bis C5 Alkylgruppe, und R8 für eine C1 bis C7 Alkylgruppe, vorzugsweise C1 bis C5 Alkylgruppe; insbesondere steht R7 nicht für ein H-Atom sondern für eine C1 bis C7 Alkylgruppe, vorzugsweise C1 bis C5 Alkylgruppe.
- 15 Ganz besonders bevorzugte Alkylengruppen X sind solche, in denen
- R5 = Methyl, R6=Methyl, R7= C1 bis C5 Alkyl und R8 = C1 bis C5 Alkyl ist.
- 20 Als Beispiele seien folgende Alkylengruppen X genannt:
 R5 = Methyl, R6=Methyl, R7=Butyl und R8 = Ethyl
 R5 = Methyl, R6=Methyl, R7=Ethyl und R8 = Methyl
 R5 = Methyl, R6=Methyl, R7=Pentyl und R8 = Propyl
 R5 = Methyl, R6=Methyl, R7=Isopropyl und R8 = Methyl
- 25 R5 = Methyl, R6=Methyl, R7=Isopentyl und R8 = Isopropyl

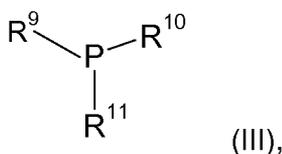
Zur Herstellung des Phosphins

- 30 Die Synthese von Diphosphinen ist allgemein bekannt und beispielsweise in L. Brandsma et al., "Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin 1997, Seiten 6 bis 9 oder in WO 2006/084878 beschrieben.

Weitere Bestandteile der Komplexverbindung

- 35 Die Komplexverbindung kann weitere Bestandteile, insbesondere kann sie neben dem obigen Phosphin der Formel (I) weitere Liganden enthalten.

In Betracht kommen z.B. andere Phosphine, z. B. solche der Formel (III)



- 5 in der R^9 , R^{10} , R^{11} jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung der obigen Reste R^1 bis R^4 haben.

Besonders bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Komplexverbindung ausschließlich aus dem Metallatom und dem Phosphin der Formel (I) als Ligand.

10

Herstellung der Komplexverbindung

- 15 Die Komplexverbindung kann direkt durch in Kontakt bringen des Phosphins mit dem Metall erhalten werden. Das Metall liegt dabei vorzugsweise bereits in einer Komplexverbindung vor, die vorhandenen Liganden werden dabei gegen das Phosphin ausgetauscht (1. Verfahrensvariante).

- 20 Befindet sich das Metall in einer zu hohen Oxidationsstufe, kann eine Reduktion durch ein geeignetes Reduktionsmittel erfolgen. Gegebenenfalls kann eine gewünschte Reduktion auch durch die Ausgangsverbindungen deren Umsetzung durch den Komplexkatalysator katalysiert werden soll, erfolgen (2.Verfahrensvariante).

- 25 Zum Beispiel sind als Ni(0)-Komplexe zur Durchführung der erstgenannten Verfahrensvariante prinzipiell alle Ni-Komplexe geeignet, welche unter den Reaktionsbedingungen mit dem Phosphin unter Bildung des erfindungsgemäßen Komplexkatalysator-Systems reagieren. Als Beispiele geeigneter Ni-Komplexe seien Tetracarbonylnickel, Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel und (Cyclododeca-1,5,9-trien)nickel genannt.

- 30 Bei der 2. Verfahrensvarianten können z.B. Ni(II)-Verbindungen, wie Nickel(II)-halogenide (z.B. $NiCl_2$), Nickel(II)-sulfat, Nickel(II)-acetylacetonat, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-nickel(II)-chlorid, Hexammin-nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-bromid · Diethylenglykoldimethylether-Komplexe, Dimethylnickel(II)-Komplexe $(CH_3)_2NiL_2$ (L = z.B. Triphenylphosphin, Triethylphosphin, Tributylphosphin) und Dime-
- 35 thylnickel(II)-Komplexe $(CH_3)_2NiL$ (L = z.B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA), Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan) entsprechend in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, beispielsweise elementares Zink, Trialkylbor-Verbindungen, Trialkylaluminium-Verbindungen, Diisobutylaluminiumhydrid und Phosphonsäure-Derivate, umgesetzt werden.

40

Die Komplexverbindung kann in einem separaten Schritt vor der späteren Verwendung als Katalysator als auch in-situ bei der Verwendung als Katalysator hergestellt werden.

Die Temperatur bei der Herstellung der Komplexverbindung beträgt im Allgemeinen 30
5 bis 120°C, bevorzugt 60 bis 110°C.

Als Lösungsmittel können gegebenenfalls die Ausgangsverbindungen der zu katalysierenden Umsetzung verwendet werden, sofern dies unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind. Es ist aber auch möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, die Komplexverbindung in Gegenwart eines weiteren, inerten Lösungsmittels herzustellen. Vorzugsweise setzt man dann die Lösungsmittel ein, welche auch als Lösungsmittel für die zu katalysierende Umsetzung eingesetzt werden können.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung setzt man im Allgemeinen
15 ein Molverhältnis des Phosphins der Formel I zu dem Metallatom von 0,5 bis 6, bevorzugt von 1 bis 4 und besonders bevorzugt von 1,5 bis 2,5 ein.

Bei Komplexverbindungen mit sowohl Phosphinen der Formel I als auch mit Phosphinen der Formel (III) beträgt das Molverhältnis Metall : Phosphin der Formel (I) :
20 Phosphin der Formel (III) bevorzugt 1 : (0,5-2) : (1-4), insbesondere 1 : (1-1,3) : (1,5-2).

Zur Verwendung

25 Die erfindungsgemäße Komplexverbindung eignet sich als Katalysator bei der Durchführung von chemischen Umsetzungen und kann entsprechend verwendet werden.

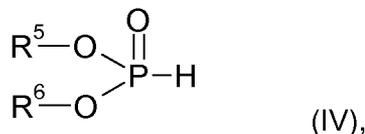
Insbesondere eignet sie sich als Katalysator bei der Durchführung von chemischen Umsetzungen mit Alkinen, insbesondere Acetylen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform kann sie als Katalysator bei der Herstellung von Alkenylverbindungen, besonders bevorzugt von Alkenylphosphonsäurederivaten verwendet werden.

35 Herstellung von Alkenylphosphonsäurederivaten

Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Komplexverbindung als Katalysator bei der Herstellung eines Alkenylphosphonsäure-Derivats durch Umsetzung von
40 Phosphonsäurederivaten mit Alkinen, vorzugsweise Acetylen.

Als Phosphonsäurederivate eignen sich zum Beispiel solche der Formel (IV)



5

in der R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest, der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Halogen enthält. Insbesondere handelt es sich um einen Kohlenwasserstoffrest, welcher keine Heteroatome enthält.

10

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Phosphonsäurederivat um ein Dialkyl- oder Diarylester.

15

Ganz besonders bevorzugte Phosphonsäure-Derivate sind der Dimethylester, der Diethylester, der Dipropylester, der Dibutylester, der Di-(2-ethylhexyl)-ester oder der Diphenylester der Phosphonsäure.

20

Die Umsetzung kann insbesondere bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, bevorzugt 20 bis 150°C, besonders bevorzugt 50 bis 120°C, insbesondere 50 bis 100°C, durchgeführt werden.

25

Sie erfolgt im Allgemeinen bei einem Druck von 0,01 bis 5 MPa abs., bevorzugt 0,05 bis 2,5 MPa abs., besonders bevorzugt 0,05 bis 0,14 MPa abs., insbesondere bei Atmosphärendruck.

30

Die Umsetzung kann in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels ("lösungsmittelfrei") oder in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Als inerte Lösungsmittel sind Lösungsmittel zu verstehen, welche unter den eingestellten Reaktionsbedingungen chemisch nicht mit den eingesetzten Verbindungen reagieren.

35

Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, N-Methyl-pyrrolidon, N-Methyl-piperidon, Dimethylsulfoxid, Toluol, Xylol, Glykolether (wie z.B. 1,2-Dimethoxyethan (Ethylenglykoldimethylether), Bis(2-methoxyethyl)-ether (Diethylenglykoldimethylether), Triethylenglykoldimethylether oder Tetraethylenglykoldimethylether), Dimethylformamid, Dimethylformanilid, Chlorbenzol und deren Gemische. Der Zusatz eines inerten Lösungsmittels kann beispielsweise beim Einsatz höhermolekularer, zähflüssiger oder unter Reaktionsbedingungen fester Phosphonsäure-Derivate von Vorteil sein.

40

Es ist gegebenenfalls von Vorteil, das Verfahren in Gegenwart eines sogenannten Radikalinhibitors als Additiv durchzuführen. Als Radikalinhibitoren prinzipiell geeignet sind die allgemein technisch üblichen Inhibitoren, wie beispielsweise N,N'-Bis(1-methyl-

propyl)-1,4-phenylendiamin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol oder 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin). Wird ein Radikalinhibitor eingesetzt, so wird in der Regel ein Molverhältnis zwischen dem Radikalinhibitor und dem Phosphor des Phosphonsäure-Derivats und den daraus entstandenen Produkten von 0,01 bis 10 %, bevorzugt 0,05 bis 5 % und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 % eingestellt.

Ganz besonders bevorzugt ist die Herstellung von Ethenylphosphonsäuredimethylester, Ethenylphosphonsäurediethylester, Ethenylphosphonsäuredi-n-propylester und Ethenylphosphonsäuredi-n-butylester.

Das Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Komplexverbindung vorab oder in situ hergestellt werden kann.

Das Phosphin der Formel (I) , gegebenenfalls weitere Phosphine, der Metall (0) Komplex, z. B. Ni (0), oder eine zu reduzierende Metallverbindung, z. B. eine Ni(II)-Verbindung, und das dazu benötigte Reduktionsmittel, das Phosphonsäure-Derivat, gegebenenfalls ein Lösungsmittel und gegebenenfalls ein Radikalinhibitor können vermischt und die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) eingestellt werden. Nach kurzer Zeit, im Allgemeinen nach 1 bis 60 Min, bevorzugt 5 bis 30 Min., kann das Alkin der Reaktionsmischung zugeführt werden. Bei kontinuierlicher Durchführung kann entsprechend verfahren werden, wobei dann aber das Phosphonsäurederivat und das Alkin kontinuierlich zugeführt werden. Flüssiges Reaktionsgemisch kann entsprechend kontinuierlich entfernt und das gebildete Alkenylphosphonsäure-Derivat in einer nachgeschalteten Stufe, beispielsweise destillativ oder extraktiv, isoliert werden.

Aus den erhaltenen Alkenylphosphonsäurederivaten kann durch Hydrolyse leicht die Vinylphosphonsäure hergestellt werden.

Die erhaltenen Alkenylphosphonsäure-Derivate oder die daraus hergestellte Vinylphosphonsäure eignen sich als Monomere zur Herstellung von Polymeren, welche für sich für unterschiedlichste Verwendungen eignen. Besonders geeignet sind derartige Polymere als Bindemittel für Anstrichfarben, Lacke oder sonstige Schutzüberzüge, welche insbesondere einen Korrosionsschutz bewirken.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung als Katalysator wird eine hohe Ausbeute und Selektivität erhalten, wie aus nachfolgenden Beispielen ersichtlich ist.

Beispiel 1:

Synthese von Vinylphosphonsäuredimethylester mit dppp als Phosphin-Ligand
(X = C3-Alkylen, zum Vergleich)

5

In einem 100 ml Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Kühler und Gaseinleitungsrohr wurden 26.65 g technisches Dimethylphosphit (DMP) mit 20g Xylol, 0.3mol% (bezogen auf DMP) Nickelacetat-Tetrahydrat, 0.6mol% dppp (dppp = 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan) 1 mol % DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en) versetzt, die Reaktionslösung auf 100°C erhitzt. Danach wurde für insgesamt 60 Minuten 20l/h Acetylen bei Atmosphärendruck in die Reaktionslösung eingeleitet und die Reaktionsmischung anschließend mittels GC-Analyse untersucht, die Ausbeute und nicht umgesetztes Dimethylphosphit bestimmt (Angaben in Tabellen in Flächenprozent unter der GC-Kurve). Nach Korrektur des Xylol-Gehalts ergeben sich die folgenden Werte:

15

Beispiel-Nr.	Vinylphosphonsäuredimethylester [GC-Fl.-%]	Dimethylphosphit [GC-Fl.-%]
1	62.55	24,97

Beispiel 2:

20 Synthese von Vinylphosphonsäuredimethylester mit 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-2-butyl-2-ethylpropan als Phosphin-Ligand

In einem 100 ml Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Kühler und Gaseinleitungsrohr wurden 26.65 g technisches Dimethylphosphit (DMP) mit 20g Xylol, 25 0.3 mol% (bezogen auf DMP) Nickelacetat-Tetrahydrat, 0.6mol% 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-2-butyl-2-ethylpropan und 1 mol % DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en) versetzt, die Reaktionslösung auf 100°C erhitzt. Danach wurde für insgesamt 60 Minuten 20l/h Acetylen bei Atmosphärendruck in die Reaktionslösung eingeleitet und die Reaktionsmischung anschließend mittels GC-Analyse untersucht. Nach Korrektur des Xylol-Gehalts ergeben sich die folgenden Werte:

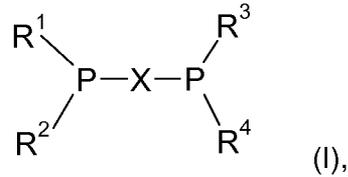
30

Beispiel-Nr.	Vinylphosphonsäuredimethylester [GC-Fl.-%]	Dimethylphosphit [GC-Fl.-%]
2	78.14	14,52

Patentansprüche

1. Komplexverbindung, enthaltend mindestens

- 5 (a) ein Metallatom und
(b) ein Phosphin der allgemeinen Formel (I)



10 in der R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen und X für eine Kohlenwasserstoffgruppe aus insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Kohlenwasserstoffgruppe mindestens ein Kohlenstoffatom enthält, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

15

2. Komplexverbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallatom um ein Metall der Gruppe VIII b des Periodensystems handelt.

20

3. Komplexverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallatom um Ni, Pd oder Pt handelt.

4. Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine Alkylengruppe steht.

25

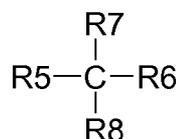
5. Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine Alkylengruppe aus 2 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.

30

6. Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine Alkylengruppe aus 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, welche ein Kohlenstoffatom enthält, welches nur ein oder kein Wasserstoffatom als Substituent trägt.

35

7. Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine Alkylengruppe der Formel II



- steht, worin R5 und R6 unabhängig voneinander für eine C 1 bis C4 Alkylengruppe, R7 für ein H-Atom oder eine C1 bis C5 Alkylgruppe und R8 für eine C1 bis C5 Alkylgruppe steht.
- 5
8. Komplexverbindung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R5 und R6 für eine Methylengruppe, R7 für ein H-Atom oder eine C1 bis C5 Alkylgruppe und R8 für eine C1 bis C5 Alkylgruppe steht.
- 10
9. Verwendung der Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei der Durchführung von chemischen Umsetzungen.
10. Verwendung der Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei Herstellung von Alkenylverbindungen.
- 15
11. Verwendung der Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei chemischen Umsetzungen mit Alkinen, insbesondere Acetylen.
- 20
12. Verwendung der Komplexverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei der Herstellung von Alkenylphosphonsäurederivaten.
- 25
13. Verfahren zur Herstellung eines Alkenylphosphonsäure-Derivats durch Umsetzung eines Phosphonsäure-Derivats mit einem Alkin in Gegenwart eines Komplexkatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F9/50 C07B47/00		
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) C07F 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) EPO-Internal, 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.
X	EP 0 743 336 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 20 November 1996 (1996-11-20) claims 1,8,9 page 5, lines 1,7,10	1-9
X	EP 0 300 583 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 25 January 1989 (1989-01-25) examples 2,5-8 claims 6,11	1-9
X	EP 1 323 724 A (KANTO KAGAKU [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) examples 1-26	1,2,4-10
X	EP 0 296 687 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 28 December 1988 (1988-12-28) examples 3,5,7,9,10 claims 1,6,10	1-9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. '8' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 Jun 2009		Date of mailing of the international search report 16/06/2009
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 Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054057

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DOHERTY S ET AL: "PALLADIUM COMPLEXES OF 2-PYRIDIN-2-YL SUBSTITUTED 1,3-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)PROPANE: HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR THE ROOM-TEMPERATURE COPOLYMERIZATION OF CARBON MONOXIDE WITH ETHENE" ORGANOMETALLICS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 21, no. 20, 30 September 2002 (2002-09-30), pages 4147-4158, XP001126444 ISSN: 0276-7333 compounds 1C,2C,3C abstract	1-6,9
X	ARTHUR, KATHRYN L. ET AL: "The gem-Dialkyl Effect as a Test for Preliminary Diphosphine Chelate Opening in a Reductive Elimination Reaction" ORGANOMETALLICS, 24(19), 4624-4628 CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333, 2005, XP002529761 compounds 2,3	1-8
X	OISAKI K ET AL: "New chiral bis(diphenylphospholane) ligands: design, synthesis, and application to catalytic enantioselective aldol reaction to ketones" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, vol. 46, no. 25, 20 June 2005 (2005-06-20), pages 4325-4329, XP025386133 ISSN: 0040-4039 [retrieved on 2005-06-20] * table 1, entries 3, 6, 12-14 *	1,4-9
X	KRAUSE, HANSWALTER ET AL: "Influence of .beta.-arranged substituents in chiral seven-membered rhodium diphosphine rings on asymmetric hydrogenation of amino acid precursors" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 423(2), 271-9 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1992, XP002529762 tables 1-6	1,2,4-6,9
X	WO 2007/057640 A (LUCITE INT UK LTD [GB]; EASTHAM GRAHAM RONALD [GB]; WAUGH MARK [GB]; R) 24 May 2007 (2007-05-24) page 29 - page 30 page 31, line 6 - line 22 page 45 - page 47 page 57 - page 76	1-9
X	DE 28 24 861 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 18 January 1979 (1979-01-18) page 5, paragraph 2	1,2,4-6,9

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054057

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SJÖVALL ET AL: "A New Highly Active Diphosphane-Palladium(II) Complex as a Catalyst Precursor for the Heck Reaction" EUR. J. INORG. CHEM., 2001, pages 2907-2912, XP002529763 compound 6 abstract	1-6,9
X	WO 03/040065 A (SHELL INT RESEARCH [NL]; DRENT EIT [NL]; EBERHARD MICHAEL ROLF [US]; V) 15 May 2003 (2003-05-15) claims 1,5	1-6,9,10
X	EP 1 203 773 A (BASF AG [DE]) 8 May 2002 (2002-05-08) claims 1,5	1-13
X	DE 198 28 419 A1 (BASF AG [DE]) 30 December 1999 (1999-12-30) page 3, line 27 - line 48 claims 1-8	1-13
P,X	WO 2008/113777 A (BASF SE [DE]; BIEL MARKUS CHRISTIAN [DE]; KESSINGER ROLAND [DE]; SOMME) 25 September 2008 (2008-09-25) the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054057

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0743336	A	20-11-1996	NONE	
EP 0300583	A	25-01-1989	AU 605891 B2 AU 1927088 A CA 1332063 C CN 1030709 A DE 3886117 D1 DE 3886117 T2 DK 409288 A ES 2047020 T3 JP 1060629 A JP 2618004 B2 US 4880900 A US 4935396 A US 4994592 A ZA 8805296 A	24-01-1991 27-01-1989 20-09-1994 01-02-1989 20-01-1994 01-06-1994 24-01-1989 16-02-1994 07-03-1989 11-06-1997 14-11-1989 19-06-1990 19-02-1991 29-03-1989
EP 1323724	A	02-07-2003	CA 2414265 A1 DE 60218807 T2 JP 3566955 B2 JP 2003252884 A US 2003166978 A1	28-06-2003 06-12-2007 15-09-2004 10-09-2003 04-09-2003
EP 0296687	A	28-12-1988	AU 607232 B2 AU 1825388 A CA 1333619 C CN 1030083 A DE 3887575 D1 DE 3887575 T2 DK 342788 A ES 2061629 T3 JP 1020230 A JP 2617994 B2 US 4877861 A ZA 8804445 A	28-02-1991 05-01-1989 20-12-1994 04-01-1989 17-03-1994 19-05-1994 25-12-1988 16-12-1994 24-01-1989 11-06-1997 31-10-1989 22-02-1989
WO 2007057640	A	24-05-2007	AU 2006314268 A1 CA 2626107 A1 EP 1957198 A1 JP 2009515936 T KR 20080077201 A	24-05-2007 24-05-2007 20-08-2008 16-04-2009 21-08-2008
DE 2824861	A1	18-01-1979	BR 7803720 A DK 263578 A FR 2394551 A1 IT 1106414 B JP 54005961 A	20-02-1979 15-12-1978 12-01-1979 11-11-1985 17-01-1979
WO 03040065	A	15-05-2003	AU 2002363379 A1 BR 0213955 A CA 2466239 A1 CN 1592725 A CZ 20040586 A3 EP 1444176 A2 JP 2005507950 T RU 2318790 C2 US 2003130544 A1 US 2004242949 A1	19-05-2003 31-08-2004 15-05-2003 09-03-2005 18-08-2004 11-08-2004 24-03-2005 10-03-2008 10-07-2003 02-12-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/054057

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03040065	A		ZA 200403231 A	20-01-2005
EP 1203773	A	08-05-2002	AT 273316 T DE 10054218 A1 ES 2225384 T3 JP 2002179691 A US 2002077494 A1	15-08-2004 08-05-2002 16-03-2005 26-06-2002 20-06-2002
DE 19828419	A1	30-12-1999	WO 9967259 A1 EP 1090015 A1 JP 2002518507 T	29-12-1999 11-04-2001 25-06-2002
WO 2008113777	A	25-09-2008	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054057

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F9/50 C07B47/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F 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) EPO-Internal, 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.		
X	EP 0 743 336 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 20. November 1996 (1996-11-20) Ansprüche 1,8,9 Seite 5, Zeilen 1,7,10	1-9		
X	EP 0 300 583 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 25. Januar 1989 (1989-01-25) Beispiele 2,5-8 Ansprüche 6,11	1-9		
X	EP 1 323 724 A (KANTO KAGAKU [JP]) 2. Juli 2003 (2003-07-02) Beispiele 1-26	1,2,4-10		
X	EP 0 296 687 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Beispiele 3,5,7,9,10 Ansprüche 1,6,10	1-9		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> * 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> *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 </td> </tr> </table>			<ul style="list-style-type: none"> * 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 	<ul style="list-style-type: none"> *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
<ul style="list-style-type: none"> * 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 	<ul style="list-style-type: none"> *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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
3. Juni 2009	16/06/2009			
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 Eberhard, Michael			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054057

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DOHERTY S ET AL: "PALLADIUM COMPLEXES OF 2-PYRIDIN-2-YL SUBSTITUTED 1,3-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)PROPANE: HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR THE ROOM-TEMPERATURE COPOLYMERIZATION OF CARBON MONOXIDE WITH ETHENE" ORGANOMETALLICS, ACS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 21, Nr. 20, 30. September 2002 (2002-09-30), Seiten 4147-4158, XPO01126444 ISSN: 0276-7333 Verbindungen 1C,2C,3C Zusammenfassung	1-6,9
X	ARTHUR, KATHRYN L. ET AL: "The gem-Dialkyl Effect as a Test for Preliminary Diphosphine Chelate Opening in a Reductive Elimination Reaction" ORGANOMETALLICS, 24(19), 4624-4628 CODEN: ORGN7; ISSN: 0276-7333, 2005, XP002529761 Verbindungen 2,3	1-8
X	OISAKI K ET AL: "New chiral bis(diphenylphospholane) ligands: design, synthesis, and application to catalytic enantioselective aldol reaction to ketones" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, Bd. 46, Nr. 25, 20. Juni 2005 (2005-06-20), Seiten 4325-4329, XP025386133 ISSN: 0040-4039 [gefunden am 2005-06-20] * table 1, entries 3, 6, 12-14 *	1,4-9
X	KRAUSE, HANSWALTER ET AL: "Influence of .beta.-arranged substituents in chiral seven-membered rhodium diphosphine rings on asymmetric hydrogenation of amino acid precursors" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 423(2), 271-9 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1992, XP002529762 Tabellen 1-6	1,2,4-6,9
X	WO 2007/057640 A (LUCITE INT UK LTD [GB]; EASTHAM GRAHAM RONALD [GB]; WAUGH MARK [GB]; R) 24. Mai 2007 (2007-05-24) Seite 29 - Seite 30 Seite 31, Zeile 6 - Zeile 22 Seite 45 - Seite 47 Seite 57 - Seite 76	1-9
X	DE 28 24 861 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 18. Januar 1979 (1979-01-18) Seite 5, Absatz 2	1,2,4-6,9

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054057

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SJÖVALL ET AL: "A New Highly Active Diphosphane-Palladium(II) Complex as a Catalyst Precursor for the Heck Reaction" EUR. J. INORG. CHEM., 2001, Seiten 2907-2912, XP002529763 Verbindung 6 Zusammenfassung	1-6,9
X	WO 03/040065 A (SHELL INT RESEARCH [NL]; DRENT EIT [NL]; EBERHARD MICHAEL ROLF [US]; V) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Ansprüche 1,5	1-6,9,10
X	EP 1 203 773 A (BASF AG [DE]) 8. Mai 2002 (2002-05-08) Ansprüche 1,5	1-13
X	DE 198 28 419 A1 (BASF AG [DE]) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Seite 3, Zeile 27 - Zeile 48 Ansprüche 1-8	1-13
P,X	WO 2008/113777 A (BASF SE [DE]; BIEL MARKUS CHRISTIAN [DE]; KESSINGER ROLAND [DE]; SOMME) 25. September 2008 (2008-09-25) das ganze Dokument	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0743336	A	20-11-1996	KEINE	
EP 0300583	A	25-01-1989	AU 605891 B2	24-01-1991
			AU 1927088 A	27-01-1989
			CA 1332063 C	20-09-1994
			CN 1030709 A	01-02-1989
			DE 3886117 D1	20-01-1994
			DE 3886117 T2	01-06-1994
			DK 409288 A	24-01-1989
			ES 2047020 T3	16-02-1994
			JP 1060629 A	07-03-1989
			JP 2618004 B2	11-06-1997
			US 4880900 A	14-11-1989
			US 4935396 A	19-06-1990
			US 4994592 A	19-02-1991
			ZA 8805296 A	29-03-1989
EP 1323724	A	02-07-2003	CA 2414265 A1	28-06-2003
			DE 60218807 T2	06-12-2007
			JP 3566955 B2	15-09-2004
			JP 2003252884 A	10-09-2003
			US 2003166978 A1	04-09-2003
EP 0296687	A	28-12-1988	AU 607232 B2	28-02-1991
			AU 1825388 A	05-01-1989
			CA 1333619 C	20-12-1994
			CN 1030083 A	04-01-1989
			DE 3887575 D1	17-03-1994
			DE 3887575 T2	19-05-1994
			DK 342788 A	25-12-1988
			ES 2061629 T3	16-12-1994
			JP 1020230 A	24-01-1989
			JP 2617994 B2	11-06-1997
			US 4877861 A	31-10-1989
			ZA 8804445 A	22-02-1989
WO 2007057640	A	24-05-2007	AU 2006314268 A1	24-05-2007
			CA 2626107 A1	24-05-2007
			EP 1957198 A1	20-08-2008
			JP 2009515936 T	16-04-2009
			KR 20080077201 A	21-08-2008
DE 2824861	A1	18-01-1979	BR 7803720 A	20-02-1979
			DK 263578 A	15-12-1978
			FR 2394551 A1	12-01-1979
			IT 1106414 B	11-11-1985
			JP 54005961 A	17-01-1979
WO 03040065	A	15-05-2003	AU 2002363379 A1	19-05-2003
			BR 0213955 A	31-08-2004
			CA 2466239 A1	15-05-2003
			CN 1592725 A	09-03-2005
			CZ 20040586 A3	18-08-2004
			EP 1444176 A2	11-08-2004
			JP 2005507950 T	24-03-2005
			RU 2318790 C2	10-03-2008
			US 2003130544 A1	10-07-2003
			US 2004242949 A1	02-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03040065 A		ZA 200403231 A	20-01-2005
EP 1203773 A	08-05-2002	AT 273316 T DE 10054218 A1 ES 2225384 T3 JP 2002179691 A US 2002077494 A1	15-08-2004 08-05-2002 16-03-2005 26-06-2002 20-06-2002
DE 19828419 A1	30-12-1999	WO 9967259 A1 EP 1090015 A1 JP 2002518507 T	29-12-1999 11-04-2001 25-06-2002
WO 2008113777 A	25-09-2008	KEINE	