(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
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007465 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 235/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002285

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2003 (08.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 368.7 11. Juli 2002 (11.07.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelmplatz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GLORIUS, Frank** [DE/DE]; Höhenweg 5, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/007465 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING IMIDAZOLIUM SALTS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IMIDAZOLIUMSALZEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing imidazolium salts by reacting bisimines or corresponding heterocycles with a combination consisting of an alkylating agent and of a metal salt serving as promoters of the reaction. This method makes it possible to obtain a multitude of imidazolium salts under mild reaction conditions and in good yields. The imidazolium salts produced from heterocycles constitute novel compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen durch Umsetzung von Bisiminen oder entsprechender Heterozyklen mit einer Kombination von Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion. Dieses Verfahren erlaubt die Darstellung einer Vielzahl von Imidazoliumsalzen unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten. Die dabei aus Heterozyklen hergestellten Imidazoliumsalze stellen neuartige Verbindungen dar.

Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen durch Umsetzung von Bisiminen oder entsprechender Heterozyklen mit einer Kombination von Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion. Dieses Verfahren erlaubt die Darstellung einer Vielzahl von Imidazoliumsalzen unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten. Durch dieses Syntheseverfahren können neuartige Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und XI (insbesondere chirale enantiomerenreine sowie hochsubstituierte Imidazoliumsalze) hergestellt sowie bereits bekannte Imidazoliumsalze der allgemeinen Formel VI in verbesserter Ausbeute hergestellt werden. Die Imidazoliumsalze können durch Deprotonierung in N-heterozyklische Carbene und deren Übergangsmetallkomplexe überführt werden. Diese Komplexe besitzen eine hohe thermische und chemische Stabilität, sowie sehr gute Katalysatoreigenschaften in der Homogenkatalyse verschiedener Reaktionen.

Die Anwendung von N-heterozyklischen Carbenen auf Grundlage des Imidazolgrundgerüsts als Liganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse hat sich zu einem bedeutenden Forschungsgebiet entwickelt. Besonders Verfahren zur C-C-, C-O- und C-N-Bindungsknüpfung sowie Anwendungen in der Olefinmetathese haben große Bedeutung erlangt. Zu nennen sind insbesondere erfolgreiche Anwendungen in Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, Kumada- und Stille-Kupplungen, Arylaminierungen, α-Arylierung von Amiden, Hydrosilylierung, Hydrierung, 1,4-Addition, Hydroformylierung, Cyclopropanierung von Olefinen, Arylierung und Alkenylierung von Aldehyden, Reduktion von Halogenarenen, Radikalische Atomtransfer-Polymerisation, Olefinmetathese, Ethylen/Kohlenmonoxid-Copolymerisation, C-H-Aktivierung und Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen. So werden z. B. in der DE 4447067 A1 Kobalt- und Rhodium-Komplexe mit heterozyklischen Mono- oder Dicarben-Liganden als Katalysatoren für die industriell wichtige Hydroformylierung beschrieben. Industrielles Interesse erregt weiterhin die radikalische Atomtransfer-Polymerisation, wobei ein Eisen(II)-Carben-Komplex die derzeit höchsten in Lösungsmitteln beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig geringer Polydispersität zeigt. Besonders bedeutend sind zudem die zahlreichen Anwendungen von Ruthenium-Komplexen N-heterozyklischer Carbene in der Olefinmetathese, wobei die Vorteile von N-heterozyklischen Carbenliganden gegenüber Phosphanliganden klar gezeigt wurden, z. B. in der DE 1981527.5.

Der Gesamtumsatz enantiomerenreiner Pharmaka wuchs im Jahr 2000 erstmals auf über 100 Milliarden Dollar an, so dass ein grosser Bedarf an enantiomerenreinen Substanzen besteht. Übergangsmetall-Komplexe chiraler, enantiomerenreiner N-heterozyklischer Carbene sind viel versprechende Katalysatoren in der asymmetrischen Katalyse. (Comprehensive Asymmetric Catalysis; Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto; Springer: Berlin, 1999.) Erste sehr erfolgreiche Anwendungen derartiger chiraler Komplexe in der Hydrierung von dreifach substituierten Alkenen sowie der Olefinmetathese bestätigen dieses Potential. Zur Zeit existieren nur relativ wenige chirale Imidazoliumsalze. (Siehe z. B.: C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, Organometallics (2002) 21, 707; J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 4954; T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, Org. Lett. (2001) 3, 3225; M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, J. Am. Chem. Soc. (2001) 123, 8878; S. Lee, J. F. Hartwig, J. Org. Chem. (2001) 66, 3402; D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, Org. Lett. (2000) 2, 1125.) Die Synthese neuer, chiraler Imidazoliumsalze, insbesondere Imidazoliumsalze mit einem Stereozentrum in unmittelbarer Nachbarschaft, und die Anwendung ihrer Übergangsmetallkomplexe in der asymmetrischen Katalyse ist daher von großer Bedeutung.

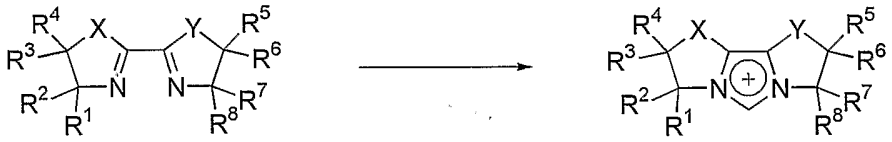
Die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen zur Herstellung der entsprechenden N-heterozyklischen Carbene und ihrer Übergangsmetall-Komplexe hat dabei als Methode der Wahl breite Anwendung gefunden. Generell einsetzbare Synthesemethoden für Imidazoliumsalze sind daher von großem Interesse. Es existieren bereits zahlreiche Synthesemethoden für Imidazoliumsalze. (Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. (2002) 114, 1342.) Ausgehend von Glyoxal, primären Aminen und Formaldehyd können Imidazoliumsalze unter sauren Reaktionsbedingungen gebildet werden (U. S. Patent No. 5182405). Aus Glyoxal erhaltene, isolierte Bisimine können ebenfalls mit Säure und Formaldehyd bzw. mit Chlormethylethylether zu Imidazoliumsalzen umgesetzt werden (U. S. Patent No. 5077414). Unsymmetrische 1,3-disubstituierte Imidazoliumsalze können durch Alkylierung von monosubstituierten Imidazolen erhalten werden. Die hierzu benötigten monosubstituierten Imidazole können dabei in Analogie zur oben erwähnten Synthese aus Glyoxal, Formaldehyd und einem Gemisch eines primären Amins mit Ammoniumchlorid erhalten werden. Gesättigte Imidazoliumsalze können aus substituierten 1,2-Bisaminen unter Umsetzung mit Formaldehyd oder Trialkylorthoformiat erhalten werden.

Diese Synthesemethoden sind aufgrund ihrer Reaktionsbedingungen (zumeist im sauren Milieu, in Anwesenheit von Nucleophilen und bei relativ hoher Temperatur) in ihrer

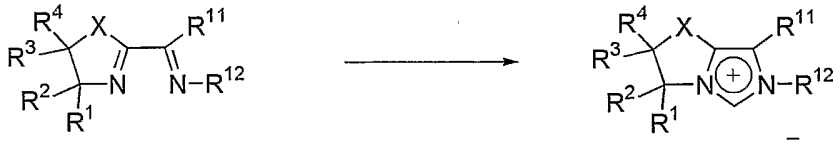
Anwendungsbreite limitiert. Die Vielfalt der als Ausgangsmaterial in Betracht kommenden Stoffklassen ist daher eingeschränkt, so dass zahlreiche Substitutionsmuster mit den bekannten Methoden nicht erhalten werden können. Insbesondere viele chirale Imidazoliumsalze und Imidazoliumsalze mit säureempfindlichen Substituenten konnten bisher nicht dargestellt werden. Unter anderem sind in der Literatur keine Beispiele für Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II und IV beschrieben. Weiterhin liefern die oben beschriebenen Syntheseverfahren häufig nur moderate Ausbeuten nach häufig langen Reaktionszeiten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass unter Verwendung einer Kombination aus Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion unter milden Bedingungen die erstmalige Herstellung der nachfolgend gezeigten Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und XI möglich, sowie die Herstellung der Imidazoliumsalze der allgemeinen Formel VI in verbesserter Ausbeute möglich ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formeln II, IV und VI umfassend die Umsetzung der entsprechenden Substrate I, III und V,



I II



III IV



V VI

worin

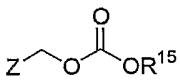
R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12} und R^{13} auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3-7 Kohlenstoffatomen bilden, R^{11} und R^{13} auch -OR^{16}, -SR^{17} oder –$NR^{18}R^{19}$ sein können, in denen R^{16}, R^{17}, R^{18} und R^{19} die für die Reste R^1 bis R^8 und R^{11} bis R^{14} angegebene Bedeutung haben können, wobei R^{16}, R^{17},R^{18} und R^{19}, einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} auch ein Linker L zu einer weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI sein kann,

X für O, S, eine Gruppe NR^9 oder CR^{9a} R^{9b} steht, in der R^9, R^{9a} und R^{9b} Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten,

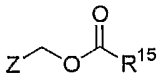
Y für O, S, eine Gruppe NR^{10} oder NR^{10a} R^{10b} steht, in der R^{10}, R^{10a}, R^{10b} Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten, und

$\bar{A}$ für ein ein- oder mehrwertiges, organisches oder anorganisches Anion oder ein Metallkomplex-Ion steht,

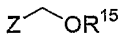
mit einer Kombination aus einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX



VII



VIII



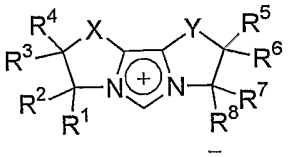
IX

worin Z für eine Abgangsgruppe steht und R^{15} dieselbe Bedeutung wie R^3 hat, und einem Metallsalz der allgemeinen Formel

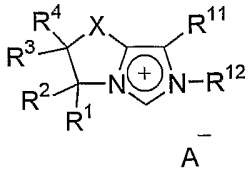
MA,

worin M für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation, eine Tetraorganoammoniumverbindung oder einen Triorganosilylrest steht, und A die vorstehend für A^- angegebene Bedeutung hat, als Promoter der Reaktion.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formeln II, IV und XI,



II



IV



XI

worin
I^1 und I^2 gleiche oder verschiedene Imidazoliumsalze der Formeln II, IV und VI sind, die an der Position der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} oder R^{14} mit L verknüpft sind, mit der Maßgabe dass nicht I^1 und I^2 beide ein Imidazoliumsalz der Formeln VI sind,
das Imidazoliumsalz der Formel VI, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, X, Y, L und A^- die oben angegebene Bedeutung haben.

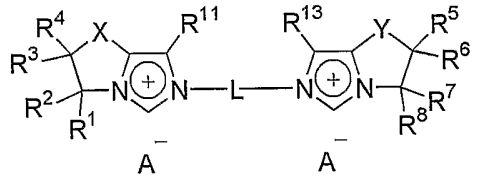
In einer möglichen Ausführungsform sind R^{11} und R^{12} unter Bildung eines substituierten oder unsubstituierten Cyclus miteinander verknüpft, vorzugsweise unter Bildung eines Pyridylringes. Bevorzugte Substituenten sind C_{1-6}-Alkyl und C_{6-14}-Aryl. Bevorzugt sind die Substituenten an dem zum Ring-Stickstoff benachbarten Kohlenstoff gebunden.

In den vorstehend definierten Verbindungen ist es bevorzugt, dass R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} ,R^{9a}, R^{9b}, R^{10a}, R^{10b}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-6}-Alkyl-, C_{2-4}-Alkenyl-, C_{2-4}-Alkinyl-, C_{7-10}-Aralkyl- oder Phenylreste bedeuten.

Die C_{1-6}-Alkylreste können ausgewählt werden aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, t-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, t-Hexyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Die C_{2-4}-Alkenylreste können ausgewählt werden aus Ethenyl, Propenyl oder Butenyl, die C_{2-4}-Alkinylreste aus Ethinyl, Propinyl oder Butinyl. Die C_{7-10}-Aralkylreste können ausgewählt werden aus Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl und Phenylbutyl.

Die Reste R^1 bis R^{19} können durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd-, oder Ketongruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoff-Reste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phosphol-Reste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterozyklische Substituenten substituiert sein. Weitere geeignete Substituenten, insbesondere wenn die Reste aromatische Systeme sind, sind C_1-C_6- Alkyl-, C_2-C_4-Alkenyl-, oder C_{2-4}- Alkinylreste. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} durch ein Azoliumsalz oder einen Pyridinring substituiert.

In einer weiteren Ausführungsform stellt einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} ein Linker L zu einem weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI dar. L kann insbesondere ein C_{1-4}-Alkylenrest (wie z.B. ein Methylen-, Ethylen-, Propylen oder Butylenrest), ein C_{5-12}-Cycloalkylenrest (wie z.B. ein 1,2- oder 1,4-Cyclohexylenrest), ein C_{6-12}-Arylenrest (wie z.B. ein 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest) oder ein C_{6-12} Heteroarylenrest (wie z.B. ein 2,3-, 2,4- oder 2,6-Pyridinylenrest) sein. Die vorstehend genannten Reste können gegebenenfalls substituiert sein (z.B. mit C_{1-4}-Alkylresten, C_{1-4}-Alkoxyresten, Halogenatomen Hydroxygruppen usw.) oder durch ein Heteroatom (z.B. O oder NH) oder einen zyklischen Rest (z.B. einen Phenyl- oder Cyclohexylrest) unterbrochen sein. Besonders bevorzugt ist dabei ein Imidazoliumsalz, das die allgemeine Formel X



X

aufweist, worin die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das ein- oder mehrwertige organische Anion A^- in den allgemeinen Formeln II, IV, VI und XI ein Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat- oder Metallkomplex-Ion oder ein gegebenenfalls halogeniertes Sulfonat-, Carboxylat- oder Acetylacetonat-Ion ist und insbesondere A^- für ein Triflat-, Mesylat-, Tosylat-, Nonaflat-, Tresylat-, Benzolsulfonat-, Brosylat-, Nosylat-, Fluorsulfonat-, Tetraphenylborat-, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat(BARF)-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoro-antimonat-, Acetat-, Trifluoracetat-, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferrat(III)-Ion steht. Aus den genannten Anionen A^- besonders bevorzugtes Anion ist das Triflat-Ion.

Das Verfahren (1) umfasst die Verwendung eines Alkylierungsmittels der vorstehend definierten allgemeinen Formel VII, VIII oder IX. Die Abgangsgruppe Z in diesem Alkylierungsmittel steht dabei vorzugsweise für ein Halogenid, Pseudohalogenid oder (ggf. halogeniertes) Carboxylat, besonders bevorzugt für ein Halogenid, besonders bevorzugt für Chlorid. Bevorzugte Alkylierungsmittel sind solche, in denen R^{15} einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Benzyl- oder C_{1-4}-Alkylrest darstellt, der jeweils einen oder mehrere Substituenten, insbesondere Ether-, Ester- oder Silylsubstituenten enthalten kann. Besonders bevorzugt sind Chlormethylpivalat, Chlormethylbutyrat, Chlormethylethylether, (2-Methoxyethoxy)-methylchlorid und (2-Chlormethoxyethyl)-trimethylsilan.

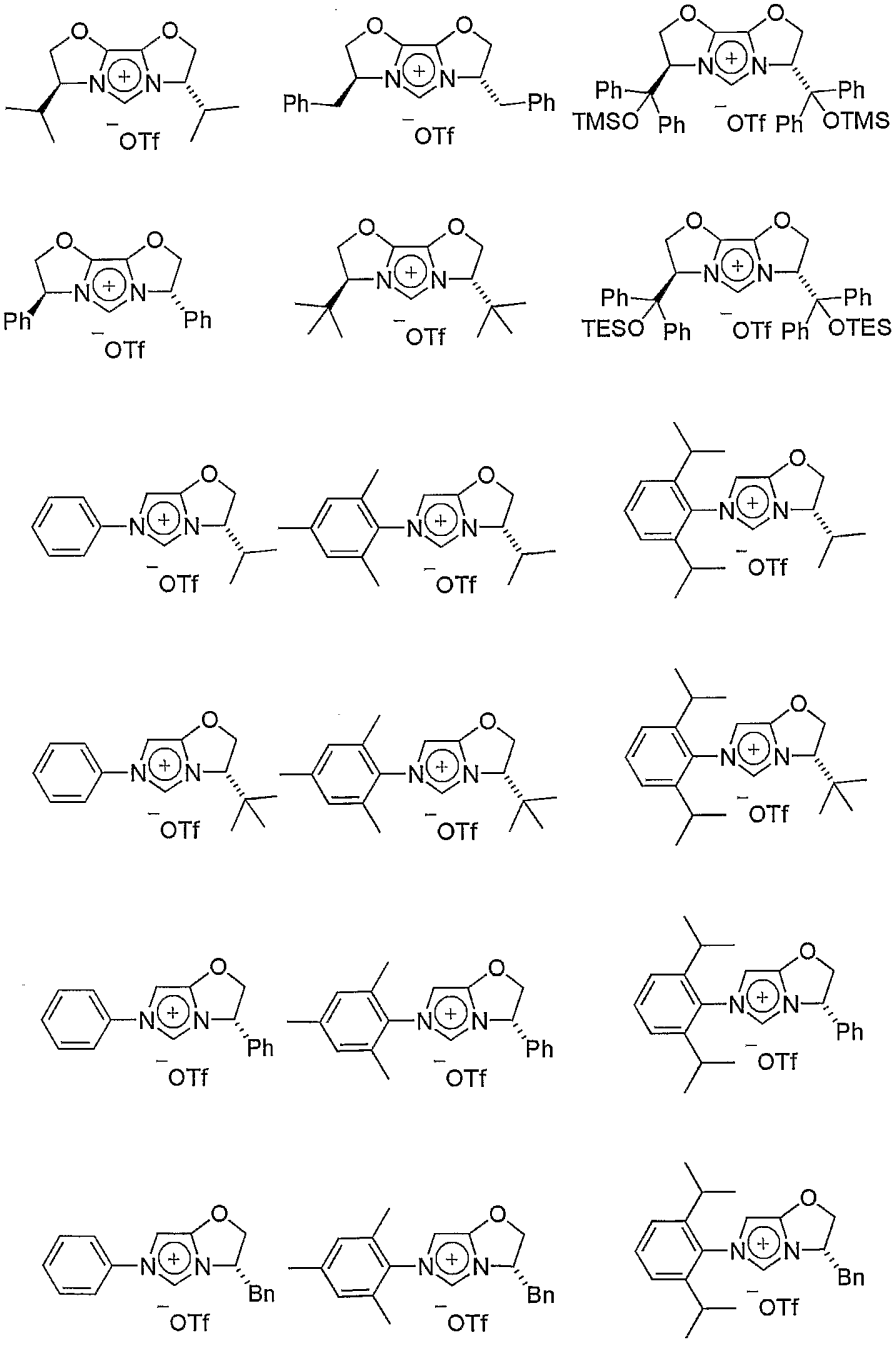
Bevorzugte Metallsalze der allgemeinen Formel MA, die in dem Verfahren (1) eingesetzt werden können sind solche, in denen das ein- oder mehrwertige Metallkation M ein Silber(I)-, Alkali- und Erdalkalimetalle-, Lanthanid-, Blei(II)-, Quecksilber(II)-, Cadmium(II)-, Thallium(I)-, Kupfer(II), Zink(II)- oder Aluminium(III)-Ion ist, sowie solche, in denen die Tetraorganoammoniumverbindung eine Tetraalkylammoniumverbindung ist und schließlich solche, in der der Triorganosilylrest ein Trialkylsilylrest ist. Besonders bevorzugte Metallsalze sind solche, in denen M für Silber(I) steht und A für ein Sulfonat-, Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Oxid, Borat-, Phosphat-, Carboxylat-, Acetylacetonat- oder Metallkomplex-Ion, bevorzugt für ein Trifluormethansulfonat (Triflat)-, Methansulfonat (Mesylat), p-Toluolsulfonat (Tosylat)-, Nonafluorbutansulfonat (Nonaflat)-, 2,2,2-Tri-fluorethansulfonat (Tresylat)-, Benzolsulfonat-, p-Brombenzolsulfonat (Brosylat)-, p-Nitrobenzolsulfonat-(Nosylat)-, Fluorsulfonat-, Tetraphenyl-borat-, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BARF)-, Tetrafluoro-borat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroantimonat-, Acetat-, Trifluoracetat, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferrat(III)-Ion, und besonders bevorzugt für ein Triflat-Ion steht.

Üblicherweise werden Alkylierungsmittel und Metallsalz in mindestens stöchiometrischer Menge, bevorzugt in einem 5 bis 100%igem Überschuß in Bezug auf das Substrat eingesetzt. Das Verhältnis von Alkylierungsmittel zu Metallsalz kann in einem weiten Bereich variiert werden und beträgt bevorzugt 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1.2:1 bis 1:1.2.

Die Synthese der Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI erfolgt vorzugsweise unter Luft-, und Feuchtigkeitsausschluss. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Alkylierungsmittel zu einer Lösung des entsprechenden Ausgangsmaterials der allgemeinen Formel I, III oder V und des Metallsalzes in einem organischen Lösungsmittel zuzugeben. Geeignete Lösungsmittel können sein Aceton, Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyltertbutylether, 1,2-Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, Petrolether, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, 1-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon, Acetonitril, Propionitril, Ethylacetat, Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Chloroform, 1,2-Dichlorethan und Methylenchlorid, bevorzugt Methylenchlorid. Nach einigen Stunden Rühren bei –78 bis 120°C, bevorzugt bei 0 bis 70°C, insbesondere bei 20 bis 50°C wird die Reaktionslösung auf herkömmliche Weise entsprechend der physikalischen Eigenschaften der Produkte gereinigt, z. B. durch Säulenchromatographie oder Kristallisation.

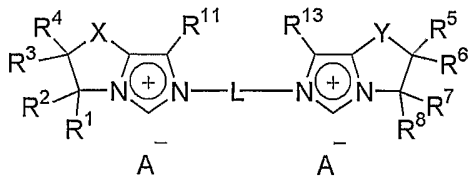
Die erfindungsgemäßen Imidazoliumsalze der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Verbindungen, in denen R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, X, Y, L und A^- die vorstehend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln:



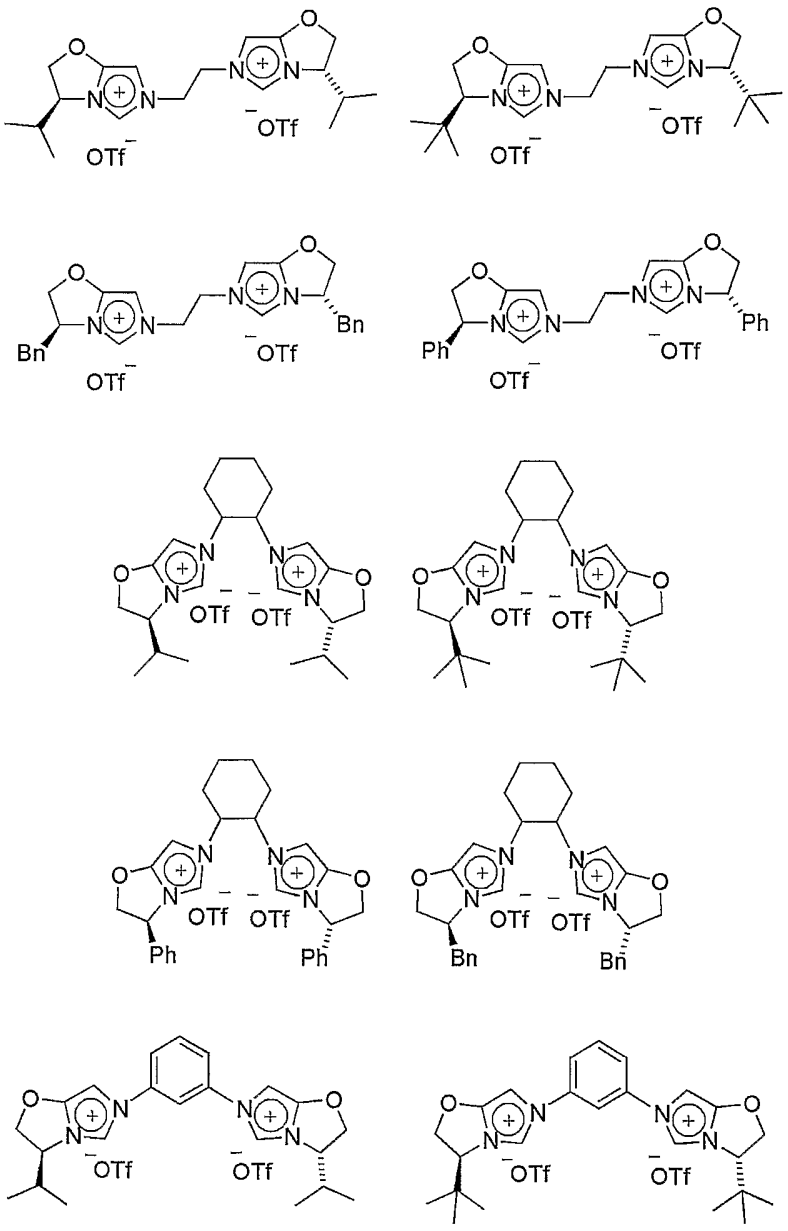
wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, TMS Trimethylsilyl, TES Triethylsilyl und Bn Benzyl bedeuten.

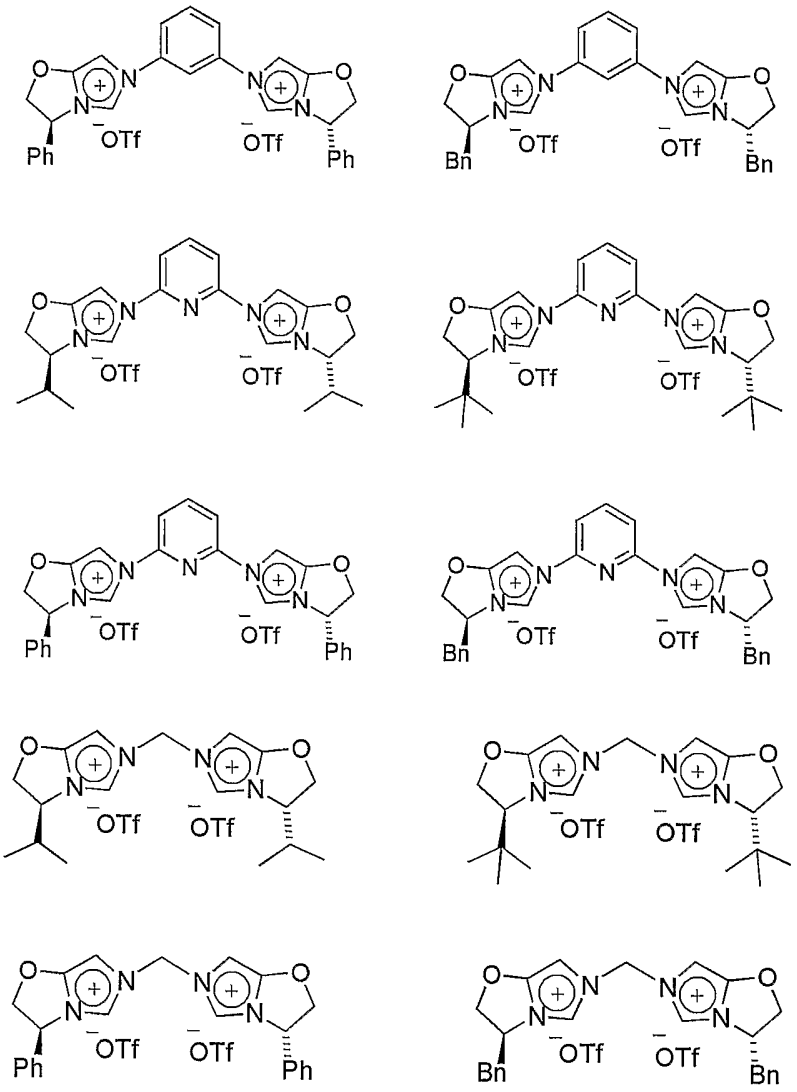
Weiterhin bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel X



X

wobei alle Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Hieraus sind besonders Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln bevorzugt:





wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, und Bn Benzyl bedeuten.

Die vorstehend spezifisch genannten Verbindungen können ebenfalls Tetrafluoroborat, Mesylat, Tosylat, Nonaflat oder Hexafluoroantimonat anstatt Triflat als Gegenanion aufweisen.

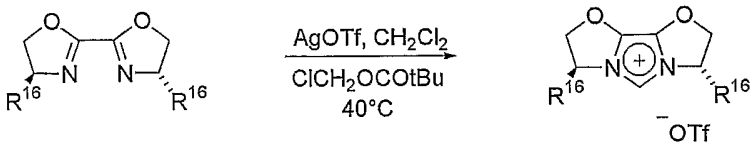
Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl bisher unbekannter, achiraler und chiraler Imidazoliumsalze in überraschend guter Ausbeute, hoher Reinheit und gegebenenfalls hoher optischer Reinheit. Dies ist zum einen auf die große konstitutionelle Vielfalt der Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln I, III und V zurückzuführen und zum anderen auf die milden Alkylierungsbedingungen, welche überraschend durch die gemeinsame Verwendung von einem Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter möglich werden. Besonders bewährt hat sich das erfindungsgemäße Verfahren

daher zur Herstellung von Imidazoliumsalzen aus säureempfindlichen Substraten und zur Herstellung von chiralen Imidazoliumsalzen. Des Weiteren kann das Verfahren sowohl zur Synthese von Milligramm- als auch Multigramm-Mengen von Imidazoliumsalzen dienen. Aufgrund der einfachen Reaktionsführung eignet sich das Verfahren auch für eine technische Anwendung.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI können gemäß der Literatur deprotoniert und damit in N-heterozyklische Carbene bzw. deren Übergangsmetall-Komplexe überführt werden. (Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. (2002) 114, 1342; A. J. Arduengo, III, Acc. Chem. Res. (1999) 32, 913.) Diese Übergangsmetall-Carben-Komplexe können als Katalysatoren in der Homogenkatalyse eingesetzt werden, wobei chirale, enantiomerenreine Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI zu chiralen Übergangsmetall-Komplexen führen, die insbesondere in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Insbesondere die neuartigen Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II und IV, in denen der Imidazoliumkern mit einem (IV) oder zwei (II) Ringen überbrückt ist, sind hierbei viel versprechend. Durch geeignete Substitution dieser Brücken mit den Substituenten R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 können chirale, enantiomerenreine Imidazoliumsalze mit starrer Geometrie erhalten werden, deren Übergangsmetall-Carben-Komplexe in der asymmetrischen Katalyse Anwendung finden können.

Ausführungsbeispiele

Umsetzung von Bioxazolinen **1** in die entsprechenden Imidazolium Triflate **2** gemäß der nachfolgenden Gleichung.



1a: R^{16} = iPr
1b: R^{16} = tBu
1c: R^{16} = Ph

2a: R^{16} = iPr
2b: R^{16} = tBu
2c: R^{16} = Ph

Beispiel 1

Darstellung von Imidazolium Triflat **2a**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1a** (5.0 g, 22.2 mmol) und Silbertriflat (6.8 g, 26.6 mmol) in Methylenchlorid (75 ml) Chlormethylpivalat (4.6 ml, 31.2

mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 24 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (25 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (4x10 cm, CH_2Cl_2/MeOH 20:1) und anschließende Umkristallisation aus THF (30 ml), Toluol (150 ml) und Pentan (50 ml) ergab das Imidazolium Triflat **2a** (6.85 g, 80%).

$[a]^{20}_D$ = +55.0 (c 1.0, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (s, 1H, NCHN), 5.07 (dd, *J* = 7.9, 9.0 Hz, 2H, CH_2), 4.98-4.93 (m, 2H, C*H*CH_2), 4.83 (dd, *J* = 4.1, 9.0 Hz, 2H, CH_2), 2.33 (m, 2H, C*H*CH_3), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 0.99 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 125.6 (NCO), 120.6 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 116.3 (NCHN), 79.1 (CH_2), 63.9 ($CHCH_2$), 31.1 ($CHCH_3$), 17.6 (CH_3), 16.7 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.7 (CF_3).

Beispiel 2

Darstellung von Imidazolium Triflat **2b**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1b** (425 mg, 1.7 mmol) und Silbertriflat (518 mg, 2.0 mmol) in Methylenchlorid (15 ml) Chlormethylpivalat (0.35 ml, 2.4 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 8 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (2.5x10 cm, CH_2Cl_2/MeOH 20:1) und anschließende Umkristallisation aus THF (5 ml), Toluol (20 ml) und Pentan (5 ml) ergab das Imidazolium Triflat **2b** (521 mg, 75%).

$[a]^{20}_D$ = +69.5 (c 1.0, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.61 (s, 1H, NCHN), 5.07 (dd, J = 7.9, 9.3 Hz, 2H, CH_2), 4.92 (dd, *J* = 3.3, 9.4 Hz, 2H, CH_2), 4.83 (dd, *J* = 3.2, 7.8 Hz, 2H, CH), 1.08 (s, 18H, CH_3); ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 125.9 (NCO), 120.6 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 117.0 (NCH), 78.8 (CH_2), 68.2 (CH), 34.1 (CCH_3), 25.3 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.6 (CF_3).

Beispiel 3

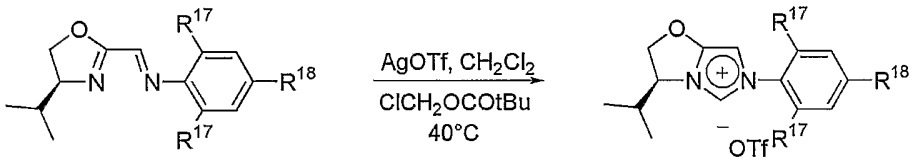
Darstellung von Imidazolium Triflat **2c**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1c** (1.2 g, 4.1 mmol) und Silbertriflat (2.6 g, 10.3 mmol) in Methylenchlorid (20 ml) Chlormethylpivalat (0.85 ml, 5.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 15 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch

durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (3x10 cm, CH_2Cl_2/MeOH 20:1) ergab das Imidazolium Triflat **2c** (430 mg, 23%).

$[a]^{20}_D$ = +226.3 (c 0.8, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72 (s, 1H, NCHN), 7.42-7.31 (m, 10H, CH_{ar}), 6.05 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CHPh), 5.41 (dd, *J* = 7.9, 8.9 Hz, 2H, CH_2), 4.90 (dd, *J* = 6.6, 9.0 Hz, 2H, CH_2); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 133.4(C), 130.3 (CH), 129.8 (CH), 127.1 (CH), 126,6 (NCO), 120.6 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 114.9 (NCHN), 84.1 (CH_2), 62.2 (CHPh); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.6 (CF_3).

Umsetzung von Imin-oxazolinen **3** in die entsprechenden Imidazolium Triflate **4** gemäß der nachfolgenden Gleichung.



3a: R^{17} = Me, R^{18} = Me
3b: R^{17} = iPr, R^{18} = H

4a: R^{17} = Me, R^{18} = Me
4b: R^{17} = iPr, R^{18} = H

Beispiel 4

Darstellung von Imidazolium Triflat **4a**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Iminoxazolin **3a** (330 mg, 1.3 mmol) und Silbertriflat (395 mg, 1.5 mmol) in Methylenchlorid (10 ml) Chlormethylpivalat (0.27 ml, 1.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (2x10 cm, CH_2Cl_2 bis CH_2Cl_2/MeOH 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **4a** (432 mg, 80%).

$[a]^{20}_D$ = +19.5 (c 0.9, $CHCl_3$); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.81 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, NCHN), 7.02 (s, 1H, CH_{ar}), 7.00 (s, 1H, CH_{ar}), 6.29 (d, *J* = 1.4 Hz, NCHC), 5.42-5.39 (m, 1H, C*H*CH_2), 5.29 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, CH_2), 4.99 (dd, *J* = 3.7, 9.2 Hz, 1H, CH_2), 2.54-2.47 (m, 1H, C*H*CH_3), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CHC*H*$_3$), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CHC*H*$_3$); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 151.3 (C), 141.4

(C), 135.0 (C), 133.8 (C), 131.5 (C), 130.0 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 127.8 (NCHN), 120.6 (q, J = 320 Hz, CF_3), 95.4 (NCHC), 79.6 (CH_2), 63.1 (*C*HCH_2), 31.1 (*C*HCH_3), 21.1 (CH_3), 17.4 (CH_3), 17.2 (CH_3), 17.0 (CH_3), 16.2 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.7 (CF_3).

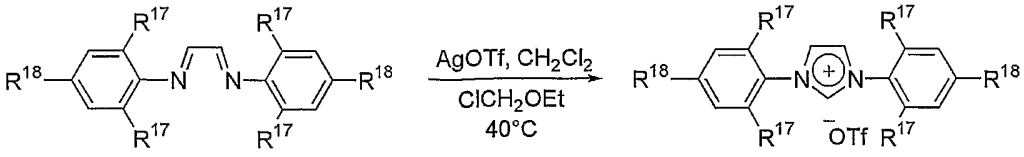
Beispiel 5

Darstellung von Imidazolium Triflat **4b**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Imin-oxazolin **3b** (600 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (617 mg, 2.4 mmol) in Methylenchlorid (17 ml) Chlormethylpivalat (0.42 ml, 2.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (2.5x10 cm, CH_2Cl_2 bis CH_2Cl_2/MeOH 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **4b** (771 mg, 83%).

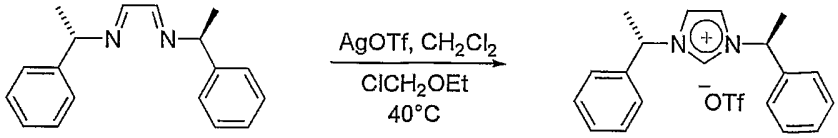
$[a]^{20}_D$ = +23.8 (c 0.9, $CHCl_3$); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.86 (d, J = 1.5 Hz, 1H, NCHN), 7.55-7.51 (m, 1H, CH_{ar}), 7.33-7.27 (m, 2H, CH_{ar}), 6.33 (d, J = 1.5 Hz, NCHC), 5.47-5.43 (m, 1H, C*H*CH_2), 5.33 (t, J = 8.7 Hz, 1H, CH_2), 5.02 (dd, J = 3.6, 9.2 Hz, 1H, CH_2), 2.58-2.51 (m, 2H, C*H*CH_3), 2.32 (sept, J = 6.9 Hz, 1H, C*H*CH_3), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.21 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.19 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.17 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.04 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 151.2 (C), 146.1 (C), 145.0 (C), 132.0 (CH_{ar}), 130.9 (C), 128.4 (NCHN), 125.0 (CH_{ar}), 124.3 (CH_{ar}), 120.6 (q, J = 320 Hz, CF_3), 96.7 (NCHC), 79.7 (CH_2), 63.2 (*C*HCH_2), 31.2 (CH), 28.8 (CH), 28.5 (CH), 24.5 (CH_3), 24.5 (CH_3), 23.9 (CH_3), 23.8 (CH_3), 17.3 (CH_3), 16.1 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.7 (CF_3).

Umsetzung von Bisiminen **5** in die entsprechenden Imidazolium Triflate **6** gemäß der nachfolgenden Gleichungen.



5a: R^{17} = Me, R^{18} = Me
5b: R^{17} = iPr, R^{18} = H

6a: R^{17} = Me, R^{18} = Me
6b: R^{17} = iPr, R^{18} = H



5c **6c**

Beispiel 6

Darstellung von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolium Triflat (**6a**)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin **5a** (100 mg, 0.34 mmol) und Silbertriflat (105 mg, 0.41 mmol) in Methylenchlorid (2 ml) Chlormethylethylether (0.047 ml, 0.48 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (2 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation aus Toluol ergab das Imidazolium Triflat **6a** (129 mg, 83%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.20 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, NCHN), 7.56 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, NCHCHN), 7.03 (s, 4H, CH_{ar}), 2.35 (s, 6H, p-CH_3), 2.11 (s, 12H, o-CH_3; ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 141.5 (C), 137.9 (NCHN), 134.0 (C), 130.4 (C), 129.9 (CH_{ar}), 124.9 (NCHCHN), 120.4 (q, *J* = 321 Hz, CF_3), 21.1 (p-CH_3), 17.2 (o-CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.9 (CF_3).

Beispiel 7

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolium Triflat (**6b**)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin **5b** (100 mg, 0.27 mmol) und Silbertriflat (82 mg, 0.32 mmol) in Methylenchlorid (1.5 ml) Chlormethylethylether (0.036 ml, 0.37 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 1 Stunde Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (2 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation aus Toluol ergab das Imidazolium Triflat **6b** (116 mg, 81%).

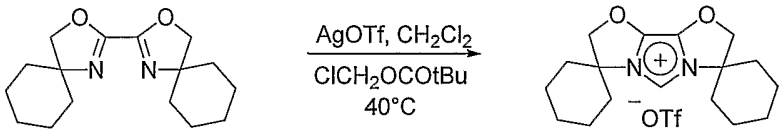
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.13 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 7.79 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, NCHCHN), 7.57 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.34 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, CH_{ar}), 2.40 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.9 (C), 138.2 (NCHN), 132.1 (CH_{ar}), 129.7 (C), 126.3 (NCHCHN), 124.7 (CH_{ar}), 120.5 (q, *J* = 321 Hz, CF_3), 29.1 (CH), 24.2 (CH_3), 23.8 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.9 (CF_3).

Beispiel 8

Darstellung von (*S*,*S*)-1,3-Bis-(1-phenyl-ethyl)-imidazolium Triflat (**6c**)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin **5c** (2.6 g, 10.0 mmol) und Silbertriflat (3.1 g, 12.0 mmol) in Methylenchlorid (20 ml) Chlormethylethylether (1.4 ml, 14.0 mmol) bei 0°C gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 1 Stunde Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (20 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (3.5x12 cm, CH_2Cl_2 bis CH_2Cl_2/MeOH 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **6c** (3.5 g, 81%).

$[a]^{20}_D$ = –21.5 (c 1.1, $CHCl_3$); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.51 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, NCHN), 7.41-7.35 (m, 10H, CH_{ar}), 7.20 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H, NCHCHN), 5.77 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH), 1.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 137.6 (C), 134.6 (NCHN), 129.4 (CH_{ar},CH_{ar}), 126.9 (CH_{ar}), 120.8 (NCHCHN), 120.7 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 60.2 (CH), 20.8 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.5 (CF_3).



7 **8**

Beispiel 9

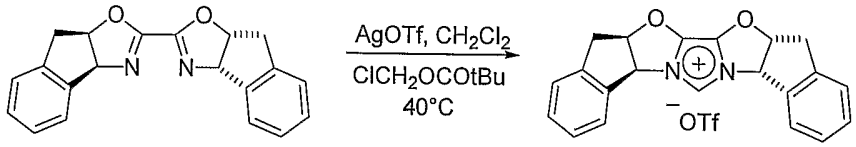
Darstellung von Imidazolium Triflat **8**

In einem Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Suspension von Silbertriflat (2.2 g, 8.4 mmol) in Methylenchlorid (30 ml) Chlormethylpivalat (1.25 ml, 8.4 mmol) gegeben und die Reaktionslösung für 45 Minuten gerührt. Nach Absetzen des gebildeten Feststoffs wurde die Lösung mit einer Spritze in ein zweites Reaktionsgefäß gegeben, in dem sich das Bioxazolin **7** (1.6 g, 5.8 mmol) befand. Die Lösung wurde für 20 Stunden bei 40°C gerührt und anschließend das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (2.5x10 cm, CH_2Cl_2/MeOH 20:1 bis 10:1) und folgende Umkristallisation aus einem Gemisch aus THF (10 ml), Toluol (40 ml) und Pentan (40 ml) ergab das Imidazolium Triflat **8** (2.2 g, 85%) in Form farbloser Kristalle.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.12 (s, 1H, NCHN), 4.80 (s, 4H, OCH_2), 2.32 (td, *J* = 3.8, 12.5 Hz, 4H, CH_2), 2.10-1.98 (m, 8H, CH_2), 1.74-1.58 (m, 4H, CH_2), 1.46-1.37 (m, 4H, CH_2); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 124.6 (NCO), 120.8 (q, *J* = 319 Hz, CF_3), 113.9 (NCHN), 85.6

(OCH_2), 67.5 (CCH_2), 34.7 (CH_2), 23.5 (CH_2), 23.1 (CH_2); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ–78.5 (CF_3).

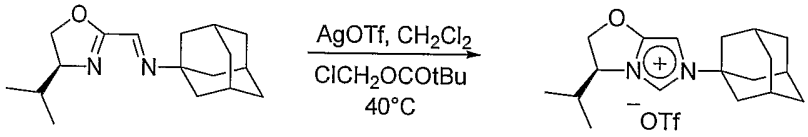
Die Beispiele 10 bis 13 wurden in weitgehender Analogie zu der für Beispiel 9 angegebenen Vorschrift durchgeführt:



9 10

Beispiel 10: Darstellung von Imidazolium Triflat **10**.

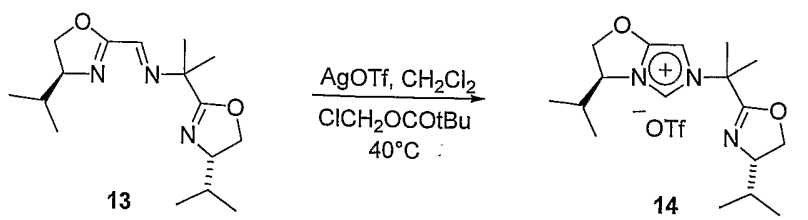
3.4 g, 70%, farblose Kristalle; $[a]^{20}_D$ = +184.8 (c 0.9, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.48 (s, 1H, NCHN), 7.83 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.40-7.28 (m, 6H, CH_{ar}), 6.32 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, CHN), 6.11-6.09 (m, 2H, CHO), 3.56-3.44 (m, 4H, CH_2); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ139.6 (C), 134.8 (C), 130.8 (CH), 129.0 (CH), 126.1 (CH), 125.3 (CH), 124.9 (C), 120.7 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 114.4 (NCHN), 95.1 (OCH), 66.9 (NCHC), 38.3 (CH_2); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.6 (CF_3).



11 12

Beispiel 11: Darstellung von Imidazolium Triflat **12**.

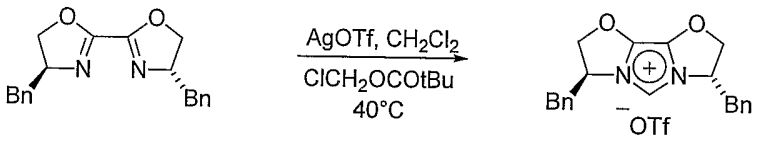
1.2 g, 56%, weißer Schaum; $[a]^{20}_D$ = +25.9 (c 1.1, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.94 (d, *J* = 1.7 Hz, NCHN), 6.49 (d, *J* = 1.7 Hz, CH), 5.15-5.08 (m, 2H, CH & CH_2), 4.92-4.86 (m, 1H, CH_2), 2.47-2.38 (m, 1H, CH), 2.30 (s, 3H, CH), 2.13 (d, *J* = 2.9 Hz, 6H, CH_2), 1.78-1.76 (m, 6H, CH_2), 1.02 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 0.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ151.1 (C), 124.5 (CH), 120.7 (q, *J* = 322 Hz, CF_3), 90.6 (CH), 79.2 (CH_2), 62.9 (CH), 61.3 (C), 42.6 (CH_2), 35.3 (CH_2), 30.9 (CH), 29.4 (CH), 17.8 (CH_3), 16.2 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.6 (CF_3).



13 14

Beispiel 12: Darstellung von Imidazolium Triflat **14**.

0.7 g, 56%, farbloses Öl; $[a]^{20}_D$ = –21.3 (c 1.1, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.09 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 6.46 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, CH), 5.17-5.13 (m, 2H), 4.94-4.90 (m, 1H), 4.36 (dd, *J* = 8.6, 9.7 Hz, 1H), 4.06 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.98-3.92 (m, 1H), 2.47-2.43 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.78-1.71 (m, 1H), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.91 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ165.4 (C), 150.8 (C), 126.4 (CH), 120.6 (q, *J* = 320 Hz, CF_3), 92.7 (CH), 79.3 (CH_2O), 72.2 (CHN), 71.8 (CH_2O), 63.0 (CHN), 61.5 (CMe_2), 32.4 (CH), 31.0 (CH), 26.0 (2 x CH_3), 18.5 (CH_3), 18.1 (CH_3), 17.6 (CH_3), 16.1 (CH_3); ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.6 (CF_3).



1d **2d**

Beispiel 13: Darstellung von Imidazolium Triflat **2d**.

1.7 g, 36%, weißer Schaum; $[a]^{20}_D$ = +38.1 (c 1.4, CH_2Cl_2); ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.04 (s, 1H, NCHN), 7.31-7.20 (m, 10H, CH_{ar}), 5.27-5.20 (m, 2H, CH), 5.00 (dd, *J* = 7.5, 9.1 Hz, 2H, CH_2), 4.75 (dd, *J* = 5.8, 9.0 Hz, 2H, CH_2), 3.40 (dd, *J* = 6.2, 13.9 Hz, 2H, CH_2Ph), 3.10 (dd, *J* = 8.1, 13.9 Hz, 2H, CH_2Ph); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 133.8 (C), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH_{ar}), 125.8 (C), 120.6 (q, *J* = 321 Hz, CF_3), 115.2 (NCHN), 81.0 (OCH_2), 59.7 (NCH), 38.5 (CH_2) δ^{19}F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ –78.5 (CF_3).

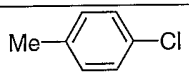
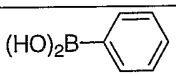
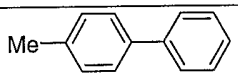
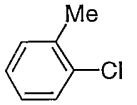
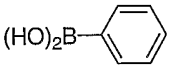
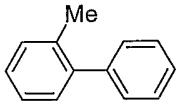
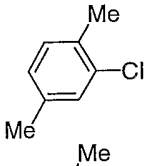
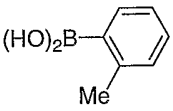
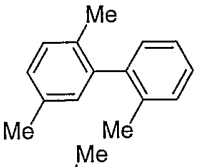
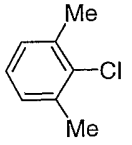
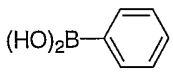
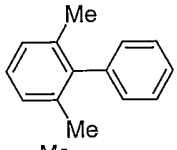
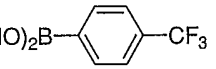
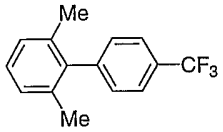
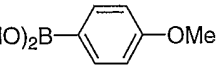
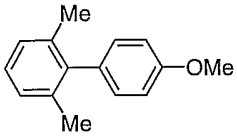
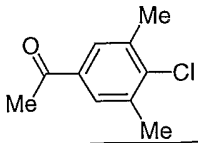
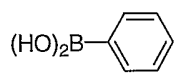
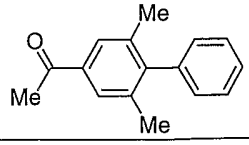
Ausführungsbeispiel für Anspruch 22:

Die Suzuki-Kreuzkupplung ist im akademischen und industriellen Umfeld zu einer Standardsynthesemethode für Biaryle geworden. (N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. (1995) 95, 2457; S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, Tetrahedron (2002) 58, 9633.) Während normalerweise Aryliodide und -bromide als Substrate dienen, wurde kürzlich durch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme auch die effiziente Kupplung der billigeren und besser verfügbaren Arylchloride möglich. (Übersichtsartikel: A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem. (2002) 114, 4350.) Trotz einiger Anstrengung gelang bisher die Kupplung von Arylchloriden zu Biarylen mit mehr als einem ortho-Substituenten nicht bei Raumtemperatur. (Synthese von sterisch gehinderten Biarylen durch Suzuki-Kreuzkupplung bei höheren Temperaturen: J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc.

(1999) 121, 9550; A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. (2000) 122, 4020; J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 1162.)

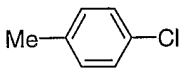
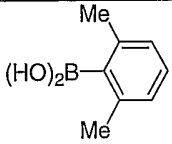
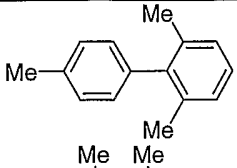
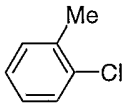
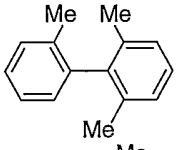
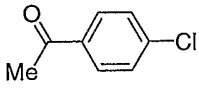
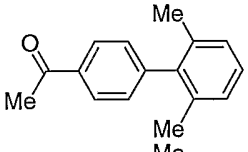
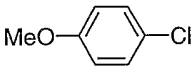
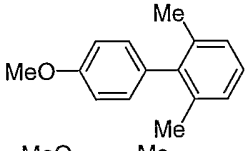
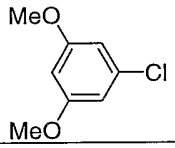
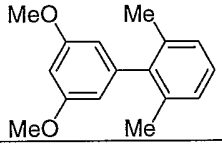
Durch die Verwendung eines aus $Pd(OAc)_2$ und einem Äquiv. Imidazoliumsalz **8** hergestellten Katalysators gelingt die Synthese zahlreicher Biaryle aus verschiedenen Arylchloriden und Arylboronsäuren bei Raumtemperatur. Wie in Tabelle 1 gezeigt, können unsubstituierte, monoortho- und diortho-substituierte Arylchloride in guten bis sehr guten Ausbeuten mit einer Vielzahl an Arylboronsäuren verknüpft werden, mit Umsatzzahlen von bis zu 1730 bei Raumtemperatur. Weiterhin gelingt die Kupplung der sterisch gehinderten 2,6-Dimethylbenzolboronsäure mit unsubstituierten, ortho-substituierten, elektronenarmen und -reichen Arylchloriden (Tabelle 2). Diese Ergebnisse stellen die ersten Suzuki-Kreuzkupplungen von Arylchloriden und Arylboronsäuren zur Herstellung von di- und triortho-substituierten Biarylen bei Raumtemperatur dar.

Tabelle 1: Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter Arylchloride.[a]

Nr.	Arylchlorid	Boronsäure	Produkt	Ausbeute[b]
1				82%[c]
2				83%
3				94%
4				79%[c]
5	"			85%
6	"			87%
7 8				52%[d] 94%[e]

[a] Reaktionsbedingungen: 3 Mol-% $Pd(OAc)_2$, **1** (hergestellt aus 3.1 Mol-% **2**, 6.25 Mol-% KH, 0.67 Mol-% KO*t*Bu in THF); 1.0 Äquiv. Arylchlorid (1 mmol), 1.1 Äquiv. Boronsäure, 2.0 Äquiv. CsF, THF [0.3 M], RT, 24 h (Reaktionszeiten wurden nicht optimiert).
[b] Isolierte Ausbeute.
[c] <5% Produkt wurde unter Verwendung von **5** als Katalysator erhalten.
[d] 0.03 Mol-% Katalysator. [e] 0.03 Mol-% Katalysator, bei 60 °C.

Table 2: Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter Boronsäuren.[a]

Nr.	Arylchlorid	Boronsäure	Produkt	Ausbeute[b]
1				70%
2		"		69%
3		"		95%
4		"		72%
5		"		76%

[a] Reaktionsbedingungen: 3 Mol-% $Pd(OAc)_2$, **1** (hergestellt aus 3.1 Mol-% **2**, 6.25 Mol-% KH, 0.67 Mol-% KO*t*Bu in THF); 1.0 Äquiv. Arylchlorid (1 mmol), 1.1 Äquiv. Boronsäure, 2.0 Äquiv. KO*t*Bu; THF/H_2O [10:1, 0.3 M], RT, 24 h (Reaktionszeiten wurden nicht optimiert).
[b] Isolierte Ausbeute.

Vergleichsbeispiel 1

Die Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **6a** wurde in der Literatur mit einer Ausbeute von 40% nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen beschrieben. (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.)

Vergleichsbeispiel 2

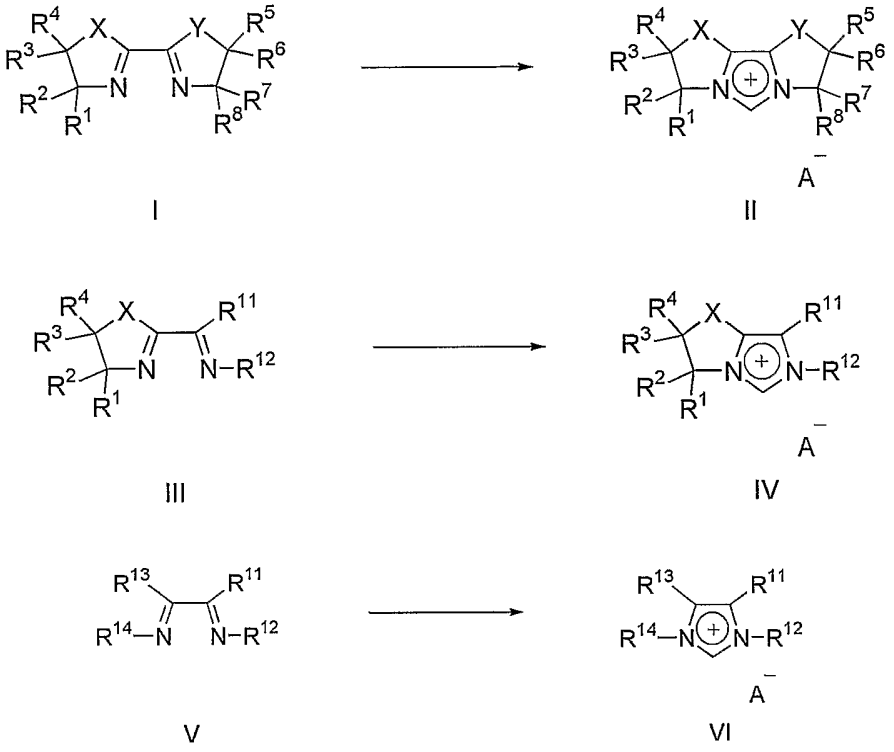
Die Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **6b** wurde in der Literatur mit einer Ausbeute von 47% nach einer Reaktionsdauer von 16 Stunden beschrieben. (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.)

Vergleichsbeispiel 3

Die angestrebte Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **2a**, **2b** und **2c** nach der in der Literatur (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.) für Bisimine beschriebenen Vorschrift ergab ein komplexes Gemisch von mehreren Produkten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formeln II, IV und VI umfassend die Umsetzung der entsprechenden Substrate I, III und V,



worin

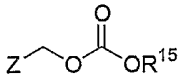
R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11} und R^{13} auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3-7 Kohlenstoffatomen bilden, R^{11} und R^{13} auch -OR^{16}, -SR^{17} oder –NR^{18} R^{19} sein können, in denen R^{16}, R^{17}, R^{18} und R^{19} die für die Reste R^1 bis R^8 und R^{11} bis R^{14} angegebene Bedeutung haben können, wobei R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} auch ein Linker L zu einer weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI sein kann,

X für O, S, eine Gruppe NR^9 oder CR^{9a} R^{9b} steht, in der R^9, R^{9a} und R^{9b} Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten,

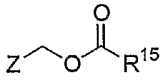
Y für O, S, eine Gruppe NR^{10} oder NR^{10a} R^{10b} steht, in der R^{10}, R^{10a}, R^{10b} Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-10}-Alkyl-, C_{2-5}-Alkenyl-, C_{2-5}-Alkinyl-, C_{7-19}-Aralkyl- oder C_{6-14}-Arylreste bedeuten, und

$\bar{A}$ für ein ein- oder mehrwertiges, organisches oder anorganisches Anion oder ein Metallkomplex-Ion steht,

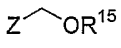
mit einer Kombination aus einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX



VII



VIII



IX

worin Z für eine Abgangsgruppe steht und R^{15} dieselbe Bedeutung wie R^3 hat, und einem Metallsalz der allgemeinen Formel

MA,

worin M für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation, eine Tetraorganoammoniumverbindung oder einen Triorganosilylrest steht, und A die vorstehend für A^- angegebene Bedeutung hat, als Promoter der Reaktion.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{9a}, R^{9b}, R^{10}, R^{10a}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, gradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-6}-Alkyl-, C_{2-4}-Alkenyl-, C_{2-4}-Alkinyl-, C_{7-10}-Aralkyl-, oder Phenylreste bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das ein- oder mehrwertige, organische oder anorganische Anion A^- in den allgemeinen Formeln II, IV und VI ein Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat- oder Metallkomplex-Ion oder ein ggf. halogeniertes Sulfonat-, Carboxylat- oder Acetylacetonat-Ion ist und insbesondere A^- für ein Triflat-, Mesylat-, Tosylat-, Nonaflat-, Tresylat-, Benzolsulfonat-, Brosylat-, Nosylat-, Fluorsulfonat-, Tetraphenyl-borat-, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat(BARF)-, Tetra-fluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroantimonat-, Acetat-, Trifluoracetat-, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferrat(III)-Ion steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei A^- in den allgemeinen Formeln II, IV und VI für ein Triflat-Ion steht.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{9a}, R^{9b}, R^{10}, R^{10a}, R^{10b} R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} und R^{15} Reste darstellen, die durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd-, oder Ketongruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoff-Reste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phosphol-Reste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterozyklische Substituenten substituiert sein können.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} durch ein Azoliumsalz oder einen Pyridinring substituiert ist.

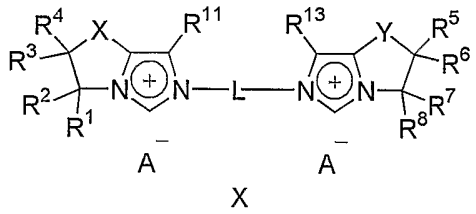
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, wobei die Abgangsgruppe Z ein Halogenid, Pseudohalogenid oder Carboxylat ist und insbesondere ein Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX eingesetzt wird, worin Z für ein Halogenid steht, und R^{15} einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Benzyl- oder C_1-C_4-Alkylrest darstellt, der jeweils einen oder mehrere Substituenten, insbesondere Ether-, Ester- oder Silylsubstituenten enthalten kann.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Alkylierungsmittel Chlormethylpivalat, Chlormethylbutyrat, Chlormethylethylether, (2-Methoxyethoxy)-methylchlorid oder (2-Chlormethoxyethyl)-trimethylsilan und insbesondere Chlormethylpivalat verwendet wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-8, wobei das ein- oder mehrwertige Metallkation M ein Silber(I), Alkali- und Erdalkalimetall-, Lanthanid-, Blei(II)-, Quecksilber(II)-, Cadmium(II)-, Thallium(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Aluminium(III)-Ion ist, die Tetraorganoammoniumverbindung Tetraalkylammoniumverbindung ist und der Triorganosilylrest ein Trialkylsilylrest ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-9, wobei ein Metallsalz der allgemeinen Formel MA verwendet wird, worin M für Silber(I) steht und A die in Anspruch 3 oder 4 angegebene Bedeutung hat.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-10, wobei einer der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} und R^{14} ein Linker L zu einem weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI darstellt, L insbesondere ein C_{1-4} Alkylen-, C_{5-12} Cycloalkylen-, C_{6-12} Arylen- oder C_{6-12} Heteroarylenrest ist, der gegebenenfalls substituiert oder durch ein Heteroatom oder einen zyklischen Rest unterbrochen sein kann, und besonders bevorzugt das Imidazoliumsalz die allgemeine Formel X



X

aufweist, worin die Variablen die in Ansprüchen 1-5 angegebene Bedeutung haben.

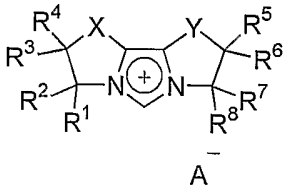
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass Alkylierungsmittel und Metallsalz in mindestens stöchiometrischer Menge bezogen auf das jeweilige Substrat eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass ein vorab hergestelltes Reagenz aus Metallsalz und Alkylierungsmittel wie in Anspruch 1 definiert, insbesondere ein Reagenz aus einem Alkylierungsmittel wie in Anspruch 7 oder 8 definiert und einem Metallsalz wie in Anspruch 9 oder 10 definiert, eingesetzt wird.

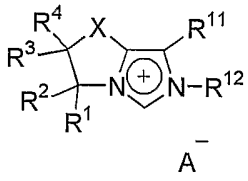
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Substrate in einem organischen Lösungsmittel erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das organische Lösungsmittel Aceton, Diethylether, Methyltertbutylether, Petrolether, Acetonitril, Propionitril, Ethylacetat, Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, 1,2-Dichlorethan, Chloroform oder Methylenchlorid und insbesondere Methylenchlorid ist.

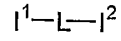
16. Verbindungen der allgemeinen Formeln II, IV und XI



II



IV



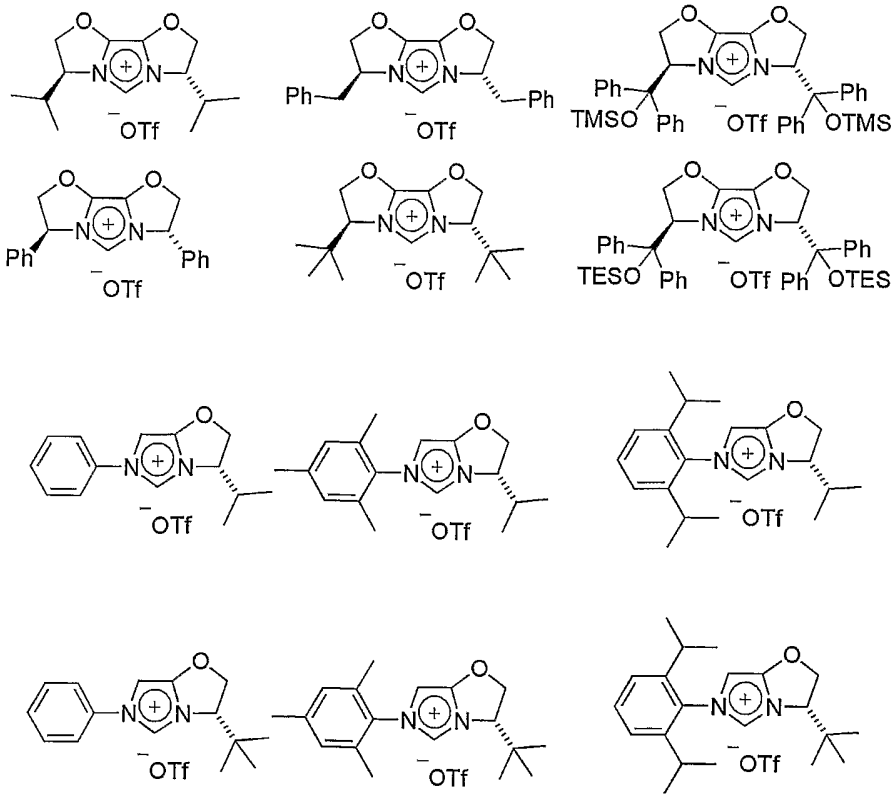
XI

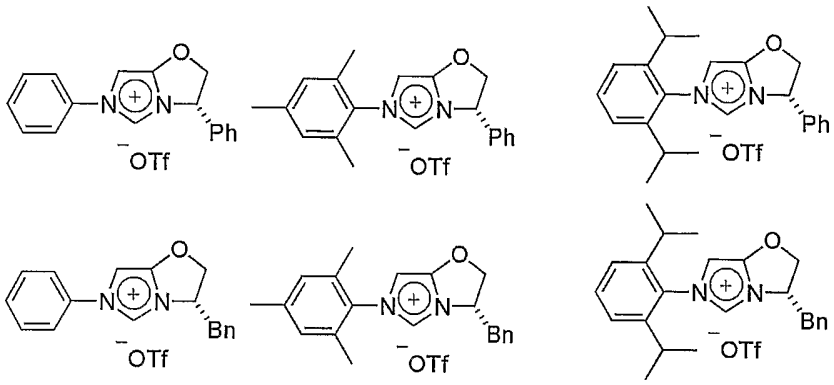
worin

I^1 und I^2 gleiche oder verschiedene Imidazoliumsalze der Formeln II, IV und VI sind, die an der Position der Reste R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12} oder R^{14} mit L verknüpft sind, mit der Massgabe dass nicht I^1 und I^2 beide ein Imidazoliumsalz der Formeln VI sind,
das Imidazoliumsalz der Formel VI, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, X, Y, L und A^- die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

17. Verbindungen nach Anspruch 16, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, X, Y, L und A^- die in den Ansprüchen 2 bis 6 und 11 angegebene Bedeutung haben.

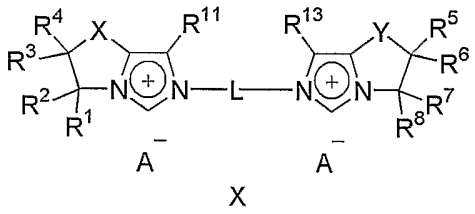
18. Verbindungen nach den Ansprüchen 16 bis 17 mit den folgenden Strukturformeln:





wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, TMS Trimethylsilyl, TES Triethylsilyl und Bn Benzyl bedeutet.

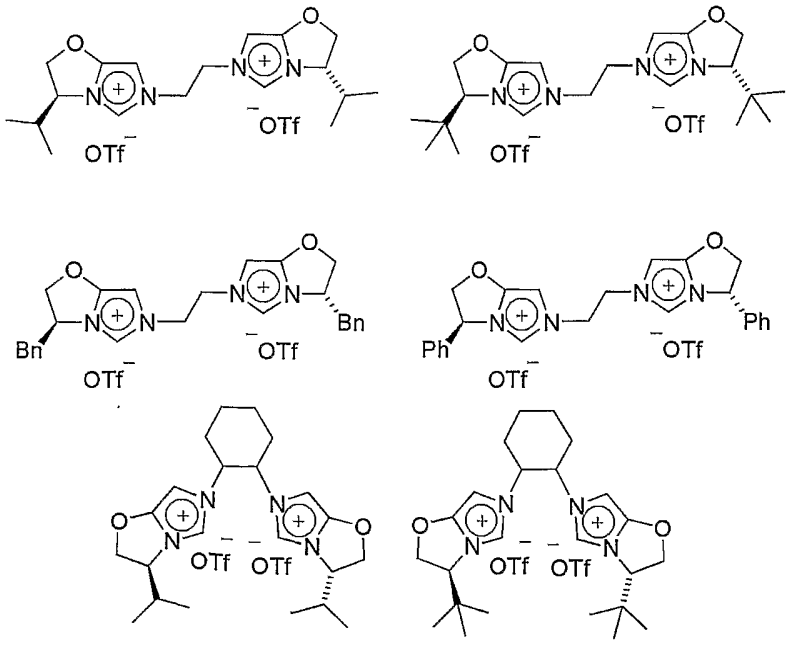
19. Verbindungen nach Anspruch 16 oder 17, die eine Verbindung der Formel X

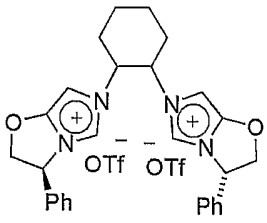
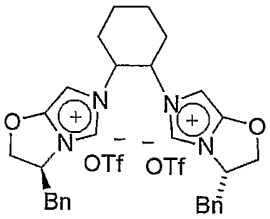
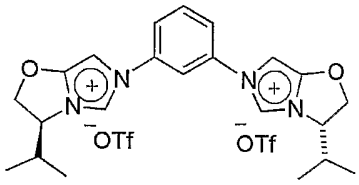
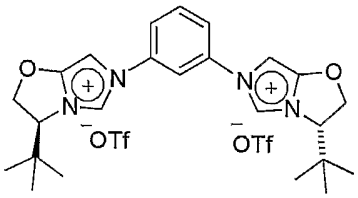
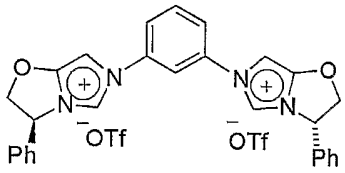
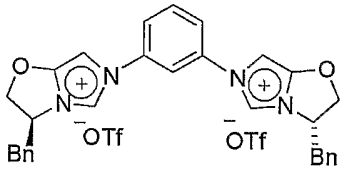
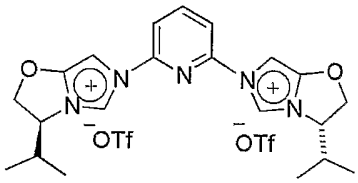
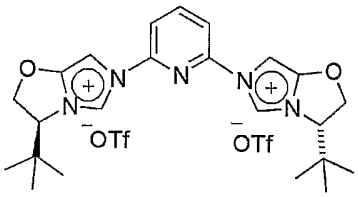
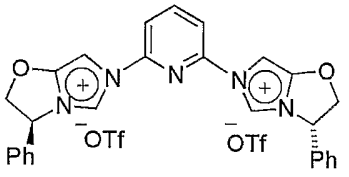
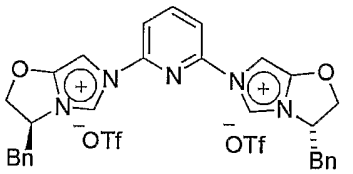
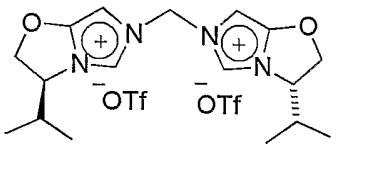
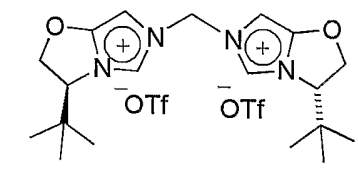
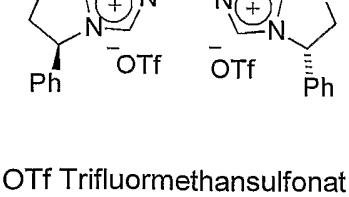
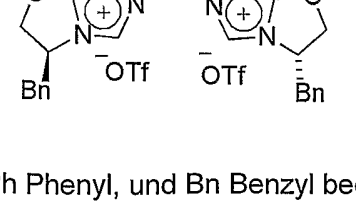


X

ist, wobei alle Variablen die in Anspruch 16 oder 17 angegebene Bedeutung haben.

20. Verbindungen nach Anspruch 19 mit den folgenden Strukturformeln:



wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, und Bn Benzyl bedeutet.

21. Verbindungen nach Anspruch 18 oder 20 mit Tetrafluoroborat, Mesylat, Tosylat, Nonaflat oder Hexafluoroantimonat anstatt Triflat als Gegenanion.

22. Verwendung von Verbindungen gemäss der Ansprüche 16 bis 21 zur Herstellung von Katalysatoren in Form von Metallkomplexen N-heterozyklischer Carbene.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/02285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D235/00

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)
IPC 7 C07D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C. BOLM, M. KESSELGRUBER, G. RAABE: ORGANOMETALLICS, vol. 21, 2002, pages 707-710, XP002261307 cited in the application Scheme 1, Scheme 2 ---	1-22
A	J. J. VAN VELDHUIZEN, S. B. GARBER, J. S. KINGSBURY, A. H. HOVEYDA: J. AM. CHEM. SOC, vol. 124, 2002, pages 4954-4955, XP002261308 cited in the application page 4954 --- -/--	1-22

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

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 November 2003	27/11/2003

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SEIDERS T J ET AL: "ENANTIOSELECTIVE RUTHENIUM-CATALYZED RING-CLOSING METATHESIS" ORGANIC LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 3, no. 20, 2001, pages 3225-3228, XP002220700 ISSN: 1523-7060 cited in the application scheme 1	1-22
A	M. T. POWELL, D.-R. HOU, M. C. PERRY, X. CUI, K. BURGESS: J. AM. CHEM. SOC., vol. 123, 2001, pages 8878-8879, XP002261309 cited in the application page 8878	1-22
A	LEE S ET AL: "IMPROVED CATALYSTS FOR THE PALLADIUM-CATALYZED SYNTHESIS OF OXINDOLES BY AMIDE ALPHA-ARYLATION. RATE ACCELERATION, USE OF ARYL CHLORIDE SUBSTRATES, AND A NEW CARBENE LIGAND FOR ASYMMETRIC TRANSFORMATIONS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 66, 18 May 2001 (2001-05-18), pages 3402-3415, XP001038253 ISSN: 0022-3263 cited in the application Tables 1-7	1-22
A	W. A. HERRMANN: ANGEW. CHEM., vol. 114, 2002, pages 1342-1363, XP002261310 cited in the application Scheme 1, pg. 1348ff	1-22
A	US 5 663 451 A (HERRMANN WOLFGANG A ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) claim 1	1-22
A	US 5 182 405 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 26 January 1993 (1993-01-26) cited in the application claim 1	1-22
A	US 5 077 414 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 31 December 1991 (1991-12-31) cited in the application claim 1	1-22
A	DE 198 15 275 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 7 October 1999 (1999-10-07) claim 1	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 03/02285

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5663451 A	02-09-1997	DE 4447067 A1	04-07-1996
		AT 178580 T	15-04-1999
		AU 694819 B2	30-07-1998
		AU 4070595 A	04-07-1996
		BR 9505989 A	23-12-1997
		CA 2165891 A1	30-06-1996
		CN 1132734 A	09-10-1996
		DE 59505586 D1	12-05-1999
		EP 0719753 A1	03-07-1996
		ES 2132508 T3	16-08-1999
		FI 956233 A	30-06-1996
		JP 2834700 B2	09-12-1998
		JP 8231459 A	10-09-1996
		PL 312033 A1	08-07-1996
		ZA 9510938 A	16-07-1996
US 5182405 A	26-01-1993	US 5077414 A	31-12-1991
		CA 2079226 A1	30-09-1991
		EP 0521870 A1	13-01-1993
		JP 3452317 B2	29-09-2003
		JP 5505795 T	26-08-1993
		WO 9114678 A1	03-10-1991
US 5077414 A	31-12-1991	CA 2079226 A1	30-09-1991
		EP 0521870 A1	13-01-1993
		JP 3452317 B2	29-09-2003
		JP 5505795 T	26-08-1993
		WO 9114678 A1	03-10-1991
		US 5182405 A	26-01-1993
DE 19815275 A	07-10-1999	DE 19815275 A1	07-10-1999
		WO 9951344 A1	14-10-1999
		EP 1087838 A1	04-04-2001
		JP 2002510658 T	09-04-2002
		US 6635768 B1	21-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/02285

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D235/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	C. BOLM, M. KESSELGRUBER, G. RAABE: ORGANOMETALLICS, Bd. 21, 2002, Seiten 707-710, XP002261307 in der Anmeldung erwähnt Scheme 1, Scheme 2 ---	1-22
A	J. J. VAN VELDHUIZEN, S. B. GARBER, J. S. KINGSBURY, A. H. HOVEYDA: J. AM. CHEM. SOC, Bd. 124, 2002, Seiten 4954-4955, XP002261308 in der Anmeldung erwähnt page 4954 ---	1-22

-/--

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

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 2003	27/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Wolf, C

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SEIDERS T J ET AL: "ENANTIOSELECTIVE RUTHENIUM-CATALYZED RING-CLOSING METATHESIS" ORGANIC LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 3, Nr. 20, 2001, Seiten 3225-3228, XP002220700 ISSN: 1523-7060 in der Anmeldung erwähnt scheme 1	1-22
A	M. T. POWELL, D.-R. HOU, M. C. PERRY, X. CUI, K. BURGESS: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 123, 2001, Seiten 8878-8879, XP002261309 in der Anmeldung erwähnt page 8878	1-22
A	LEE S ET AL: "IMPROVED CATALYSTS FOR THE PALLADIUM-CATALYZED SYNTHESIS OF OXINDOLES BY AMIDE ALPHA-ARYLATION. RATE ACCELERATION, USE OF ARYL CHLORIDE SUBSTRATES, AND A NEW CARBENE LIGAND FOR ASYMMETRIC TRANSFORMATIONS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 66, 18. Mai 2001 (2001-05-18), Seiten 3402-3415, XP001038253 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt Tables 1-7	1-22
A	W. A. HERRMANN: ANGEW. CHEM., Bd. 114, 2002, Seiten 1342-1363, XP002261310 in der Anmeldung erwähnt Scheme 1, pg. 1348ff	1-22
A	US 5 663 451 A (HERRMANN WOLFGANG A ET AL) 2. September 1997 (1997-09-02) Anspruch 1	1-22
A	US 5 182 405 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 26. Januar 1993 (1993-01-26) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-22
A	US 5 077 414 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 31. Dezember 1991 (1991-12-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-22
A	DE 198 15 275 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Anspruch 1	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/02285

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5663451	A	02-09-1997	DE	4447067 A1	04-07-1996
			AT	178580 T	15-04-1999
			AU	694819 B2	30-07-1998
			AU	4070595 A	04-07-1996
			BR	9505989 A	23-12-1997
			CA	2165891 A1	30-06-1996
			CN	1132734 A	09-10-1996
			DE	59505586 D1	12-05-1999
			EP	0719753 A1	03-07-1996
			ES	2132508 T3	16-08-1999
			FI	956233 A	30-06-1996
			JP	2834700 B2	09-12-1998
			JP	8231459 A	10-09-1996
			PL	312033 A1	08-07-1996
			ZA	9510938 A	16-07-1996
US 5182405	A	26-01-1993	US	5077414 A	31-12-1991
			CA	2079226 A1	30-09-1991
			EP	0521870 A1	13-01-1993
			JP	3452317 B2	29-09-2003
			JP	5505795 T	26-08-1993
			WO	9114678 A1	03-10-1991
US 5077414	A	31-12-1991	CA	2079226 A1	30-09-1991
			EP	0521870 A1	13-01-1993
			JP	3452317 B2	29-09-2003
			JP	5505795 T	26-08-1993
			WO	9114678 A1	03-10-1991
			US	5182405 A	26-01-1993
DE 19815275	A	07-10-1999	DE	19815275 A1	07-10-1999
			WO	9951344 A1	14-10-1999
			EP	1087838 A1	04-04-2001
			JP	2002510658 T	09-04-2002
			US	6635768 B1	21-10-2003