

(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  
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/011875 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07F 15/00**

SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08009

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 37 051.2 31. Juli 2001 (31.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BLECHERT, Siegfried** [DE/DE]; Zempiner Steig 9, 13503 Berlin (DE). **WAKAMATSU, Hideaki** [JP/JP]; 20.304 Kita, 17 Nishi 5, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0017 (JP).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, 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, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, 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, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

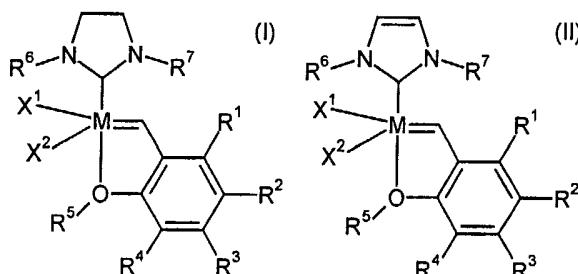
— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: NOVEL TRANSITION-METAL COMPLEXES AND USE THEREOF IN TRANSITION-METAL CATALYSED REACTIONS

(54) Bezeichnung: NEUE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE UND DEREN EINSATZ IN ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTEN REAKTIONEN

**WO 03/011875 A1**



Reaktionen, besonders in Metathesereaktionen.

(57) Abstract: The invention relates to novel transition-metal complexes of formulas (I) and (II), methods for production of said transition-metal complexes, intermediates in the production thereof and the use of the transition-metal complexes as catalysts in organic reactions, in particular in metathesis reactions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) und (II), Verfahren zur Herstellung dieser Übergangsmetallkomplexe, Zwischenprodukte zur Herstellung, sowie die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in organischen

**Neue Übergangsmetall-Komplexe und deren Einsatz in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen**

Die Erfindung betrifft neue Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) und (II), Verfahren zur Herstellung dieser Übergangsmetallkomplexe, Zwischenprodukte zur Herstellung, sowie die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in organischen Reaktionen, besonders in Metathesereaktionen.

Die Olefin-Metathese stellt eine wichtige Synthesemethode zur Knüpfung von C-C-Bindungen dar, da mittels dieser Reaktion nebenproduktfrei Olefine synthetisiert werden können. Dieser Vorteil wird sowohl auf dem Gebiet der präparativen organischen Chemie (Ringschluss-Metathese (RCM), Ethenolyse, Metathese acyclischer Olefine, Kreuzmetathese (CM)) als auch auf dem Gebiet der Polymerchemie (Ringöffnende Metathese-Polymerisationen (ROMP), Alkinpolymerisation, acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET)) genutzt.

Für die Olefin-Metathese stehen eine Vielzahl an Katalysatorsystemen zur Verfügung. So werden in WO 99/51344 A1, WO 00/15339 A1 und WO 00/71554 A2 Übergangsmetallkomplexe beschrieben, welche vorzugsweise Liganden aus der Reihe Imidazol-2-yliden, Imidazolin-2-yliden und Phosphan tragen. Die genannten Übergangsmetallkomplexe werden als Katalysatoren in der Olefin-Metathese eingesetzt. Nachteilig bei den in den oben genannten Literaturstellen beschriebenen Katalysatoren ist ihre geringe Stabilität, die sich in sehr kurzen Katalysatorstandzeiten äußert, welche insbesondere für industrielle Anwendungen von großem Nachteil sind. Nach hohen Anfangsaktivitäten sinkt die Katalysatoraktivität rapide ab. Die Katalysatoraktivität dieser Katalysatoren ist zudem stark substratabhängig.

In Gessler et al., *Tetrahedron Lett.* **41**, **2000**, 9973-9976 und in Garber et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, **2000**, 8168-8179 sind Rutheniumkomplexe beschrieben, welche neben einem Dihydroimidazol-2-yliden-Liganden einen Isopropoxybenzyliden-Liganden aufweisen. Die genannten Rutheniumkomplexe werden als Katalysatoren

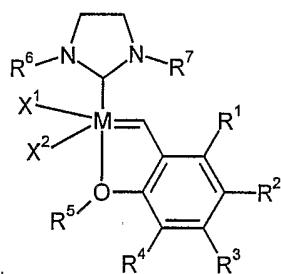
- 2 -

in Metathesereaktionen eingesetzt, sie lassen sich aus der Reaktionsmischung abtrennen und sind in einer weiteren Metathesereaktion erneut einsetzbar. Nachteilig an diesen wiederverwendbaren Katalysatorsystemen sind die im Vergleich zu den bis dahin bekannten Systemen nur mäßigen Aktivitäten.

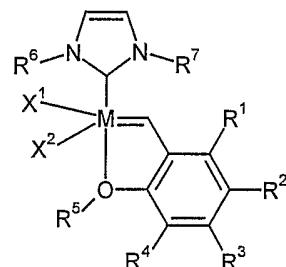
5

Daher bestand Bedarf an neuen Katalysatorsystemen für die Olefin-Metathese, welche stabil und luftstabil sind und zudem hohe Aktivitäten zeigen.

Überraschenderweise wurde nun Verbindungen der Formeln (I) und (II) gefunden,



(I)



(II)

10

worin

M für ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe des Periodensystems steht,

15

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen anionischen Liganden stehen,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist und R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> ferner für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy carbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, und/oder

20

25

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Teil eines cyclischen Systems sind, welches aus einem Kohlenstoffgerüst mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppen ersetzt ist und/oder gegebenenfalls mindestens ein Kohlenstoffatom des Cyclus durch ein Heteroatom aus der Reihe S, P, O und N ersetzt ist und

10        R<sup>5</sup>      für Wasserstoff oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist und

15        R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

20        Vorzugsweise handelt es sich bei den oben genannten funktionellen Gruppen um Reste aus der Reihe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aryloxycarbonyl und aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyloxy.

25        Bevorzugte Bereiche der in den oben aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im Folgenden definiert:

30        M      steht bevorzugt für Ruthenium oder Osmium.

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für einen anionischen Liganden aus der Reihe Halogenide, Pseudohalogenide, Hydroxide, Alkoxide, Carboxylate, Sulfonate, wobei unter den Pseudohalogeniden vorzugsweise Cyanid, Rhodanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat und Isothiocyanat verstanden wird.

5

10

15

20

25

30

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei in den genannten Alkyl- oder Arylresten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> steht bevorzugt für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> stehen bevorzugt für Wasserstoff und R<sup>4</sup> steht bevorzugt für einen cyclischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy.

R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für Wasserstoff oder einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei im Arylrest gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind Teil eines

- 5 -

cylischen aromatischen Systems mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

5

R<sup>5</sup> steht bevorzugt für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen.

10 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für und für Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

M steht besonders bevorzugt für Ruthenium.

15 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> sind besonders bevorzugt gleich und stehen für einen anionischen Liganden aus der Reihe Halogenide und Pseudohalogenide, wobei unter den Pseudohalogeniden vorzugsweise Cyanid, Rhodanid, Cyanat und Isocyanat verstanden wird.

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei in den genannten Alkyl- oder Arylresten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> steht besonders bevorzugt für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy.

25 30

- 6 -

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> stehen besonders bevorzugt für Wasserstoff und R<sup>4</sup> steht besonders bevorzugt für einen Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom im Arylrest durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für alaphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy.

R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für alaphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy und R<sup>4</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder einen Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom im Arylrest durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für alaphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind Teil eines cylischen aromatischen Systems mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

R<sup>5</sup> steht besonders bevorzugt für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen besonders bevorzugt für gleiche Aryreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei vorzugsweise mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

M steht ganz besonders bevorzugt für Ruthenium.

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> sind ganz besonders bevorzugt gleich und stehen für ein Halogenid, vorzugsweise für Chlorid.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind ganz besonders bevorzugt gleich und stehen für Wasserstoff und R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff oder für einen Rest aus der Reihe Cl, Br, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy und Pivaloyloxy und R<sup>4</sup> steht für Phenyl oder Naphthyl, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder für einen Rest aus der Reihe Cl, Br, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy und Pivaloyloxy.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> stehen ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff und R<sup>4</sup> steht ganz besonders bevorzugt für einen Phenyl- oder Naphthylrest, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder für einen Rest aus der Reihe Cl, Br, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy und Pivaloyloxy.

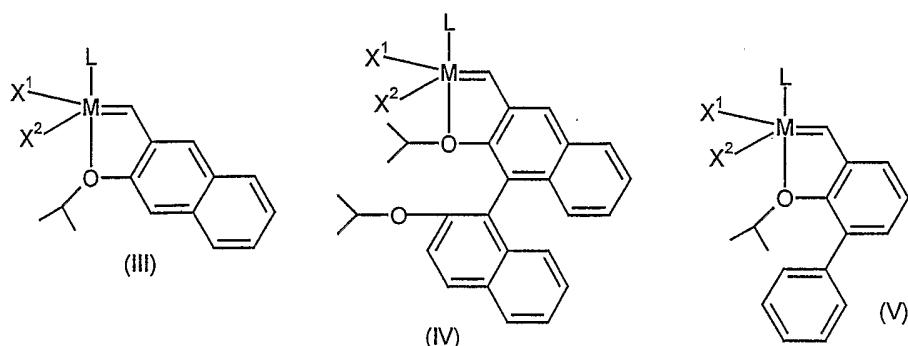
R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für einen Rest aus der Reihe Cl, Br, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy und Pivaloyloxy und R<sup>4</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Phenyl oder Naphthyl, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder für einen Rest aus der Reihe Cl, Br, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy und

Pivaloyloxy und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind ganz besonders bevorzugt Teil eines cylischen aromatischen Systems mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy.

R<sup>5</sup> steht ganz besonders bevorzugt für einen verzweigten Alkylrest aus der Reihe iso-Propyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, verzweigtes Pentyl, verzweigtes Hexyl.

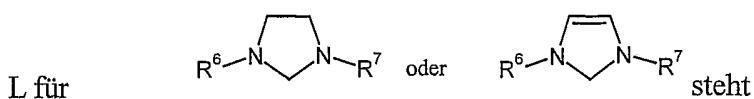
R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen ganz besonders bevorzugt für gleiche Arylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei vorzugsweise mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe aus der Reihe Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl ersetzt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin die Verbindungen der Formel (III) bis (V),



20

worin



R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für Mesityl stehen,

- 9 -

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> für Chlorid stehen und

M für Ruthenium steht.

5

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

10

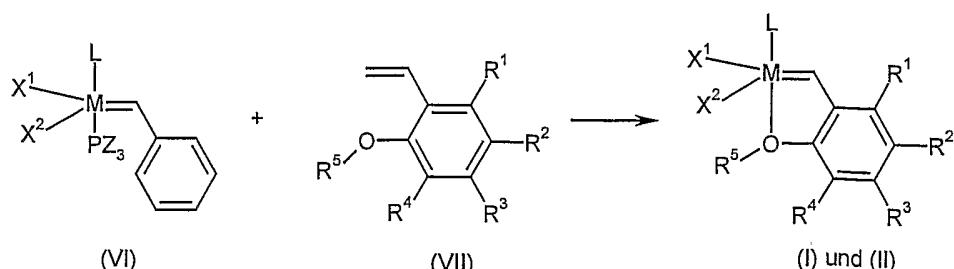
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) zeigen neben Luftstabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen deutlich höhere Aktivitäten in Metathese-Reaktionen im Vergleich zu den bisher bekannten Systemen, wie beispielsweise den in *Tetrahedron Lett.* 41, 2000, 9973-9976 und in *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000, 8168-8179 beschriebenen Systemen, was in der vorliegenden Anmeldung an Hand der Beispiele belegt wird.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) eignen sich gleichermaßen für Ringschluss-Metathesen, Ringöffnungsmetathesen, Kreuz-Metathesen und ringöffnende Metathese-Polymerisationen.

20

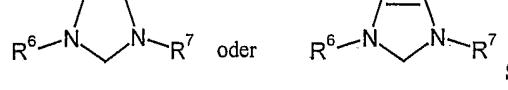
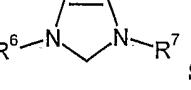
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) werden vorzugsweise durch Austauschreaktion des Phosphanliganden PZ<sub>3</sub> in Verbindungen der Formel (VI) durch Liganden der Formel (VII) hergestellt



25

- 10 -

worin

L für  oder  steht und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> eine der oben genannten Bedeutungen haben und

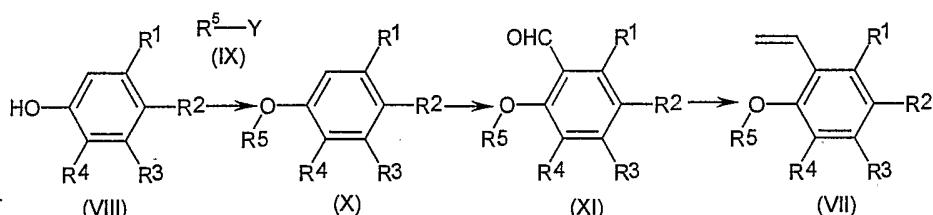
5 M, R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> eine der oben genannten Bedeutung haben und

PZ<sub>3</sub> für einen Phosphanliganden, vorzugsweise für Tricyclohexylphosphan steht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) aus  
 10 Verbindungen der Formel (VI) erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel, beson-  
 ders bevorzugt in Toluol, Benzol, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan, ganz  
 besonders bevorzugt in Dichlormethan. Die Umsetzung findet vorzugsweise in  
 Gegenwart von Verbindungen statt, die in der Lage sind, Phosphane abzufangen,  
 besonders bevorzugt in Gegenwart von CuCl<sub>2</sub> und CuCl, ganz besonders bevorzugt  
 15 in Gegenwart von CuCl. Dabei wird vorzugsweise in Gegenwart von äquimolaren  
 Mengen bzw. eines Überschusses an Phosphanfänger, bezogen auf Verbindungen der  
 Formel (VI), gearbeitet. Wird als Phosphanfänger CuCl eingesetzt, so werden  
 besonders bevorzugt 1 bis 1,5 Äquivalente eingesetzt. Es werden vorzugsweise 0,9  
 bis 3 Äquivalente der Verbindungen der Formel (VII), bezogen auf Verbindungen  
 20 der Formel (VI) eingesetzt, besonders bevorzugt 1 bis 2 Äquivalente. Die Umsetzung  
 erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt bei  
 Temperaturen von 30 bis 50°C. Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas wie  
 beispielsweise Stickstoff oder Argon durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt  
 bevorzugt chromatographisch, besonders bevorzugt säulenchromatographisch an  
 25 Silicagel.

Weiterhin erfindungsgemäß sind Verbindungen der Formel (VII), die als Zwischen-  
 produkten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und  
 (II) eingesetzt werden können, wobei die Reste R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> die oben genannten Bedeu-  
 tungen haben.  
 30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen (VII) erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (XI) in einer Wittig-Reaktion, wie beispielsweise in Maryanoff et al., *Chem. Rev.* 89, 1989, 863 –927 beschrieben. Um zu den Verbindungen der Formel (XI) zu gelangen, sind mehrere Wege denkbar und in der Literatur genannt. Vorzugsweise wird von Phenolen der Formel (VIII) aus gegangen, welche mit Alkylierungsreagenzien der Formel (IX), worin R<sup>5</sup> die oben genannten Bedeutungen hat und Y für eine Abgangsgruppe steht, vorzugsweise für einen Rest aus der Reihe Halogen, p-Toluolsulfonyl und Trifluormethansulfonyl, zu Verbindungen der Formel (X) umgesetzt werden (s. Schema). Diese können anschließend nach literaturbekannten Methoden, wie beispielsweise in *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1211-1218 beschrieben, zu den entsprechenden Verbindungen der Formel (XI) umgesetzt werden.



15

Eine ebenfalls bevorzugte Variante, um zu den Verbindungen der Formel (XI) zu gelangen ist die Umsetzung von Phenolen der Formel (VIII) zu den entsprechenden o-Aldehyden und die Alkylierung dieser Verbindungen zu Verbindungen der Formel (XI).

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (VII) können als Liganden zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen verwendet werden, bevorzugt zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen der Formel (I) und (II).

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) können als Katalysatoren in chemischen Reaktionen eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie als Katalysatoren in Metathesreaktionen eingesetzt. Sie können beispielsweise in Ring-

schluss-Metathesen eingesetzt werden. Ihre sehr hohen Aktivitäten werden an Hand zahlreicher Beispiele unterschiedlicher Substrate und auch im Vergleich zu bislang bekannten Systemen gezeigt. Die Ringschluss-Metathesen zeigen bereits nach wenigen Minuten quantitative Umsetzungen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) führen bei Einsatz als Ringschluss-Metathesekatalysatoren bereits bei tiefen Temperaturen (vorzugsweise zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$ ) nach wenigen Stunden praktisch zu quantitativen Umsätzen, wohingegen literaturbekannte Katalysatoren bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen nur Umsätze  $\leq 25\%$  bei deutlich längeren Reaktionszeiten zeigen.

10

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) und (II) in Kreuz-Metathesen als Katalysatoren eingesetzt, so zeigen sie unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ebenfalls deutlich höhere Aktivitäten als literaturbekannte Katalysatorsysteme. Gleiche Beobachtungen wurden in ringöffnenden Metathesepolymerisationen mit 15 anschließender Kreuz-Metathese gemacht, was durch die Beispiele belegt wird.

**Beispiele****Beispiel 1: Synthese von (R)-2,2'-Diisopropoxy-3-vinyl-1,1'-binaphthyl**5      **a)    Synthese von (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl**

2,0 g (6,98 mmol) (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol wurden zu einer Suspension von 838 mg (20,95 mmol) Natriumhydrid (60 %ig) in 35 mL Dimethylformamid bei 0°C gegeben. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur, wurden 2,6 mL (27,94 mmol) Isopropylbromid zugegeben. Diese Lösung wurde weitere 86 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulen-chromatographie an Kieselgel (Hexan/Methyl-*tert.*-butylether 40:1) gereinigt. (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl wurde in 80% Ausbeute erhalten.

10     **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.01 (d, J = 6.1 Hz, 6 H), 109 (d, J = 6,1 Hz, 6 H), 4.44 (qq, J = 6.1, 6.1 Hz, 2 H), 7.19-7.21 (m, 4 H), 7.33-7.36 (m, 2 H), 7.44 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.94 (d ,9.0 Hz, 2 H).

15     **b)    Synthese von (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd**

20     Zu einer Lösung von 1 mL (7,45 mmol) Tetramethylethylenediamin 6 mL Tetrahydrofuran wurden 4,7 mL (7,45mmol) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) bei -78°C getropft. Nach 10 min wurden 920 mg (2,48 mmol) (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl in 6mL Tetrahydrofuran zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0° C nachgerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf -78°C wurde 1 mL (12.42 mmol) Dimethylformamid langsam zugegeben, danach auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach der Zugabe einer

gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Methyl-*tert.*-butylether (80:1-40:1) gereinigt. (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd wurde in 28 % Ausbeute erhalten. Das eingesetzte Edukt wurde zu 49 % zurückgewonnen.

10       <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.75 (d, J = 6,2 Hz, 3 H), 0.93 (d, J = 6,1 Hz, 3 H), 1.01 (d, J = 6,0 Hz, 3 H), 1.14 (d, J = 6,0 Hz, 3 H), 3.89 (qq, J = 6,1, 6,2 Hz, 1 H), 4.59 (qq, J = 6,0, 6,0 Hz, 1 H), 7.17 (d, J = 8,5 Hz, 1 H), 7.23 (d, J = 8,5 Hz, 1 H), 7.25-7.28 (m 1 H), 7.30-7.35 (m, 2 H), 7.40-7.43 (m, 2 H), 7.89 (d, J = 8,1 Hz, 1 H), 7.98-8.01 (m, 2 H), 8.54 (s, 1 H), 10.67 (s, 1 H).

15

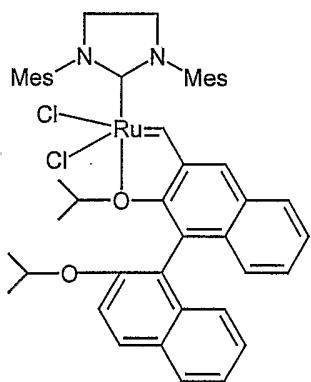
c)      **Synthese von (R)-2,2'-Diisopropoxy-3-vinyl-1,1'-binaphthyl**

Zu einer Suspension von 974 mg (2,73 mmol) Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>Br in 9 mL Diethylether wurden 306 mg (2,73 mmol) Kalium-*tert.*-butylat bei 0°C gegeben. Die Suspension wurde 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Zu dieser Mischung wurden 724 mg (1,82 mmol) (R)-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd, welches in drei Portionen von jeweils 3 mL Diethylether gelöst wurde, bei 0°C zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 10 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Methyl-*tert.*-butylether (40:1) gereinigt. (R)-2,2'-Diisopropoxy-3-vinyl-1,1'-binaphthyl wurde in 96 % Ausbeute erhalten.

- 15 -

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.80 (d, J = 6.1 Hz, 3 H), 0.94 (d, J = 6.1 Hz, 3 H), 1.07 (d, J = 6.0 Hz, 3 H), 1.20 (d, J = 6.0 Hz, 3 H), 3.94 (qq, J = 6.1, 6.1 Hz, 1 H), 4.59 (qq, J = 6.0, 6.0 Hz, 1 H), 5.44 (dd, J = 1.0, 11.1 Hz, 1 H), 6.02 (dd, J = 1.0, 17.7 Hz, 1 H), 7.21-7.29 (m, 4 H), 7.33-7.42 (m, 3 H), 7.45 (d, J = 9.3 Hz, 1 H), 7.89 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.99 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 8.19 (s, 1 H).

**Beispiel 2: Synthese einer Ruthenium-Verbindung mit (R)-2,2'-Diisopropoxy-3-vinyl-1,1'-binaphthyl als Ligand**



10

Zu einer Lösung von 83 mg (0,21 mmol) (R)-2,2'-Diisopropoxy-3-vinyl-1,1'-binaphthyl in 8 mL Dichlormethan wurden erst 11 mg (0,11 mmol) Kupfer(I)chlorid und dann 88 mg (0,10 mmol) Tricyclohexylphosphan[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidine]ruthenium(IV)dichloride in 2 mL Dichlormethan gelöst zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 40°C wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in sehr wenig Dichlormethan aufgenommen und über eine Pasteurpipette mit Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde wieder im Vakuum eingeengt und der Rückstand über Kieselgel (Hexan/Methyl-tert.butylether 4:1) chromatographiert. Die gewünschte Verbindung wurde in 76 % Ausbeute isoliert.

**HR-MS m/z C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>102</sup>Ru (M<sup>+</sup>) 860,2443 ggf. 860,2451.**

**Beispiel 3: Synthese von 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl****a) 2-Isopropoxy-biphenyl**

5      2 g (11,75 mmol) Biphenyl-2-ol wurden zu einer Suspension von 564 mg (14,1 mmol) Natriumhydrid (60 %ig) in 20 mL Dimethylformamid bei 0°C gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 1,7 mL (17,63 mmol) Isopropylbromid zugegeben. Diese Lösung wurde 53 h bei 50°C gerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer 5 %igen Natriumhydroxid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Methyl-*tert.*-butylether 20:1) gereinigt. 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl wurde  
10     in 76 % Ausbeute erhalten.  
15

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.26 (d, J = 6.0 Hz, 3 H), 1.26 (d, J = 6.0 Hz, 3 H), 4.45 (qq, J = 6.0, 6.0 Hz, 1 H), 7.00-7.05 (m, 2 H), 7.28-7.36 (m, 3 H), 7.41 (dd, J = 7.0, 7.3 Hz, 2 H), 7.58 (d, J = 7.8 Hz, 2 H).

20

**b) 2-Isopropoxy-biphenyl-3-carbaldehyd****Herstellvariante A**

25

Zu einer Lösung von 3,9 mL (26,28 mmol) Tetramethylethylendiamin in 19 mL Tetrahydrofuran wurden 16 mL (26,28 mmol) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) bei -78°C getropft. Nach 10 min wurden 1,86 mg (8,76 mmol) 2-Isopropoxy-biphenyl in 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0°C nachgerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf -78°C wurden 3,4 mL (43,81 mmol) Dimethylformamid langsam zugegeben, danach auf Raumtemperatur erwärmt  
30

- 17 -

und 1,5 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (erst Hexan, dann Hexan/Methyl-*tert.*-butylether (40:1) gereinigt. 2-Isopropoxy-biphenyl-3-carbaldehyd wurde in 16 % Ausbeute erhalten. Das eingesetzte Edukt wurde zu 76 % zurückgewonnen.

10

### Herstellvariante B

141,7 mg (0,71 mmol) 2-Hydroxybiphenyl-3-carbaldehyd in 3 mL Dimethylformamid wurde zu 34 mg (0,86 mmol) einer Suspension von Natriumhydrid (60 %ig) in 4 mL Dimethylformamid bei 0°C getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 0,13 mL (1,43 mmol) Isopropylbromid zugegeben. Diese Lösung wurde 40 h bei 50°C gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. 2-Isopropoxybiphenyl-3-carbaldehyd wurde in 82 % Ausbeute erhalten.

25       <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.03 (d, J = 6.1 Hz, 6 H), 3.81 (qq, J = 6.1, 6.1 Hz, 1 H), 7.25 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.38 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.45 (dd, J = 7.3, 7.7 Hz, 2 H), 7.56-7.58 (m, 3 H), 7.85 (dd, J = 1.7, 7.6 Hz, 1 H), 10.52 (s, 1 H).

30

- 18 -

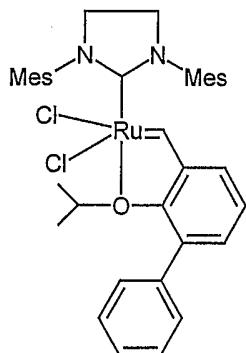
c) 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl

Zu einer Suspension von 812 mg (2.27 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{Br}$  in 6,5 mL Diethylether wurden 255 mg (2,27 mmol) Kalium-*tert.*-butylat bei 0°C gegeben. Die Suspension wurde 10 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Zu dieser Mischung wurden 273 mg (1,14 mmol) 2-Isopropoxy-biphenyl-3-carbaldehyd, welches in 3 Portionen von jeweils 1,5 mL Diethylether gelöst wurde, bei 0°C zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 5 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit Methyl-*tert.*butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan-/Methyl-*tert.*-butylether (80:1) gereinigt. 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl wurde in 89 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.97 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6 H), 3.75 (qq,  $J = 6.1, 6.1$  Hz, 1 H), 5.30 (dd,  $J = 0.9, 11.1$  Hz, 1 H), 5.75 (dd,  $J = 0.9, 17.8$  Hz, 1 H), 7.14 (dd,  $J = 7.4, 7.7$  Hz, 1 H), 7.17 (dd,  $J = 11.1, 17.8$  Hz, 1 H), 7.26 (dd,  $J = 1.4, 7.4$  Hz, 1 H), 7.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.41 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 7.54 (dd,  $J = 1.4, 7.7$  Hz, 1 H), 7.57 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2 H).

**Beispiel 4: Synthese einer Ruthenium-Verbindung mit 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl als Ligand**

- 19 -



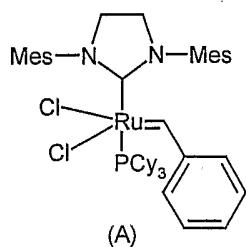
Zu einer Lösung von 94 mg (0,39 mmol) 2-Isopropoxy-3-vinyl-biphenyl in 16 mL Dichlormethan wurden erst 21 mg (0,22mmol) Kupfer(I)chlorid und dann 168 mg (0,20mmol) Tricyclohexylphosphan[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-imidazol-2-ylidene][benzylidine]ruthenium(IV)dichloride in 4 mL Dichlormethan gelöst zugegeben. Nach 1 h Röhren bei 40°C wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in sehr wenig Dichlormethan aufgenommen und über eine Pasteurpipette mit Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde wieder im Vakuum eingeengt und der Rückstand über Kieselgel (Hexan/Methyl-*tert.*-butylether 4:1) chromatographiert. Die gewünschte Verbindung wurde in 71% Ausbeute isoliert.

**HR-MS m/z C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>102</sup>Ru (M<sup>+</sup>) 702,1711 ggf. 702,1719**

**Beispiel 5: RCM, wobei als Katalysator die Verbindung aus Beispiel 2 eingesetzt wurde**

Eine 0.01 M Lösung des Substrates (s. Tabelle 1) in Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur mit 1 mol% der Verbindung aus Beispiel 2 versetzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Metatheseprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel abgetrennt und die Ausbeute bestimmt.

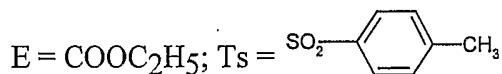
Im Vergleich dazu wurden der Umsatz bei Einsatz des Katalysators nach Formel (A) (Weskamp et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38, 1999,, 2416-2419 und Scholl et al., Org. Lett. 6, 1999, 953-956)



worin Mes für Mesitylen und PCy<sub>3</sub> für einen Tricyclohexylphosphan-Rest steht, nach  
<sup>1</sup>H-NMR bestimmt. Nach erfolgtem komplettem Umsatz wurde Metatheseprodukt  
durch Säulenchromatographie an Kieselgel abgetrennt und die Ausbeute bestimmt  
5 (Tabelle 1)

**Tabelle 1**

Beispiel	Substrat	Produkt	Zeit (min.)	Ausbeute (%)	
				Verbindung aus Beispiel 2a)	(A) <sup>b)</sup>
1			30	quantitativ	70 (1 h, quantitativ)
2			30	98	51 (1,5 h, quantitativ)
3			90	quantitativ	69 (4 h, quantitativ)
4			20	quantitativ	40 (1,5 h, quantitativ)
5			10	quantitativ	18 (1 h, quantitativ)
6			20	quantitativ	4 (4 h, 93 %)



- a) Ausbeute durch Isolierung mittels Chromatographie an Kieselgel
- b) Umsatz nach  $^1\text{H-NMR}$ . in Klammern: Komplette Umsetzung und Ausbeute  
5 durch Isolierung mittels Chromatographie an Kieselgel.

**Beispiel 6: RCM, wobei als Katalysator die Verbindungen aus Beispiel 2 und 4 eingesetzt wurden**

10 Eine 0.01 M Lösung N,N-Bisallyltosylamid in Dichlormethan wurde bei 0° C mit 1 mol % der Verbindung aus Beispiel 4 bzw. 1 mol % der Verbindung aus Beispiel 2 versetzt. Die Umsetzung wurde mittels HPLC verfolgt (Edukt/Produkt-Verhältnis) Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Metatheseprodukt durch Säulen-chromatographie an Kieselgel abgetrennt und die Ausbeute bestimmt.

15 Analog dazu wurde der Umsatz und die Ausbeute bei Einsatz von 1 mol% des Katalysators nach Formel (A) bestimmt.

**Tabelle 2**

Zeit (min)	Katalysator (A)	Umsatz (%)	
		Verbindung aus Beispiel 2	Verbindung aus Beispiel 4
10	6,6	12,2	53,4
20	7,0	16,2	67,7
30	8,7	18,7	76,1
45	-	-	85,1
60	9,9	35,1	89,6
90	10,5	42,6	95,6
120	11,2	-	-
180	14,4	-	-
240	15,5	62,3	-
300	21,6	73,6	-
360	22,0	67,8	-

Ausbeute mit Katalysator A nach 4 Tagen: 81%

5 Ausbeute mit Verbindung aus Beispiel 2 nach 23 h: 89%

Ausbeute mit Verbindung aus Beispiel 4 nach 1,5 h: 97%

**Beispiel 7: CM, wobei als Katalysator die Verbindung aus Beispiel 2 eingesetzt wurde**

10

O-Benzyl-4-penten-1-ol und zwei Äquivalente Acrylsäuremethylester wurden als 0,05 M Lösung in Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1 mol% der Verbindung aus Beispiel 2 versetzt. Nach 20 min wurde das gewünschte Kreuzmetatheseprodukt mit 95 % Ausbeute isoliert. Die Umsetzung mit 2-Oxo-3-buten 15 unter gleichen Reaktionsbedingungen liefert ebenfalls nach 20 min das gewünschte Kreuzmetatheseprodukt in 98 % Ausbeute.

**Beispiel 8: CM, wobei als Katalysator die Verbindung aus Beispiel 4 eingesetzt wurde**

O-Benzyl-4-penten-1-ol und zwei Äquivalente Acrylsäuremethylester werden als 5 0,05 M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1 mol% der Verbindung aus Beispiel 2 versetzt. Nach 15 min wurde das gewünschte Kreuzmetatheseprodukt in 93 % Ausbeute isoliert.

**Beispiel 9: ROMP, wobei als Katalysator die Verbindung aus Beispiel 4 eingesetzt wurde**

Eine 0,15 molare Lösung 1,5-Cyclooctadien in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde bei 20°C mit 0,3 mol% der Verbindung aus Beispiel 4 versetzt. Die Umsetzung wurde durch 15  $^1\text{H-NMR}$  verfolgt (Edukt/Produkt-Verhältnis).

Analog hierzu wurde der Umsatz bei Einsatz des Katalysators nach Formel (A) bestimmt.

**Tabelle 3**

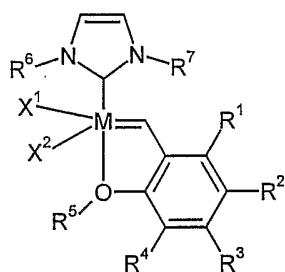
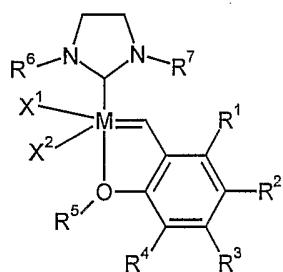
Zeit (min)	Umsatz (%)	
	Katalysator (A)	Verbindung aus Beispiel 4
2	1,0	93,0
5	-	97,5
6	2,2	-
8	-	98,4
11	5,3	-
15	10,5	-
20	20,1	-
26	35,7	-
33	51,9	-

- 24 -

Zeit (min)	Umsatz (%)	
	Katalysator (Å)	Verbindung aus Beispiel 4
40	66,3	-
46	75,6	-
52	82,7	-
58	86,7	-
63	91,3	-
70	93,9	-
76	95,8	-
82	97,5	-
90	98,5	-

**Patentansprüche**

## 1. Verbindungen der Formeln (I) und (II)



5

worin

M für ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe des Periodensystems steht,

10

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen anionischen Liganden stehen,

15

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist und R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> ferner für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, und/oder

20

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Teil eines cyclischen Systems sind, welches aus einem Kohlenstoffgerüst mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist und/oder gegebenenfalls mindestens ein Kohlenstoffatom des Cyclus durch ein Heteroatom aus der Reihe S, P, O und N ersetzt ist und

10 R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, und

15 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

M für Ruthenium oder Osmium steht,

25 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen anionischen Liganden aus der Reihe Halogenide, Pseudohalogenide, Hydroxide, Alkoxide, Carboxylate und Sulfonate stehen, wobei unter den Pseudohalogeniden vorzugsweise Cyanid, Rhodanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat und Isothiocyanat verstanden wird,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen,  
mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff  
verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte  
Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis  
5 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Alkyl- und  
Arylresten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine  
funktionelle Gruppe ersetzt ist oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-  
Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
10 Acyloxy steht, oder

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff stehen und R<sup>4</sup> für einen cyclischen, gerad-  
kettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen  
oder einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei in  
15 den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom  
durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, oder  
für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder  
aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, oder

20 R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Aryl-  
rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei im Arylrest gegebe-  
nenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder  
eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,  
25 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-  
Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
Acyloxy stehen und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Teil eines cyclischen aromatischen  
Systems mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Kohlen-  
stoffatome in Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1 nicht mit einge-  
rechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff-  
atom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist,  
30

R<sup>5</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, und

5 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen stehen, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

10 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

M für Ruthenium steht,

15 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich sind und für einen anionischen Liganden aus der Reihe Halogenide und Pseudohalogenide stehen, wobei unter den Pseudo-halogeniden vorzugsweise Cyanid, Rhodanid, Cyanat und Isocyanat, verstanden wird,

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Alkyl- oder Arylresten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, oder

25 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff stehen und R<sup>4</sup> für einen Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen steht, wobei gegebenenfalls mindestens ein

Wasserstoffatom im Arylrest durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, oder

5

10

15

20

25

30

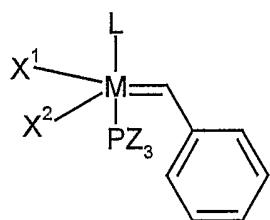
R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht und R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder einen Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen steht, wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom im Arylrest durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Teil eines cyclischen aromatischen Systems mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1 nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist,

R<sup>5</sup> für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für gleiche Aryreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, wobei vorzugsweise mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 durch Austausch des Phosphanliganden PZ<sub>3</sub> in Verbindungen der Formel (VI)

- 30 -



(VI)

worin

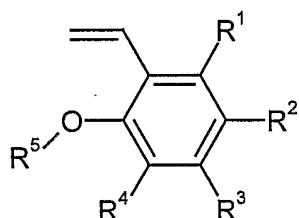
5

L für  $\text{R}^6-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-\text{R}^7$  oder  $\text{R}^6-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)=\text{N}-\text{R}^7$  steht, und

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  eine Bedeutung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 haben und

10

M,  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  eine Bedeutung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 haben, durch Liganden der Formel (VII)



(VII)

worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  eine Bedeutung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 haben.

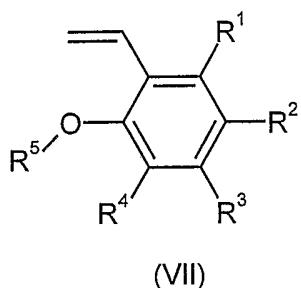
15

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Verbindungen stattfindet, welche in der Lage sind, Phosphane abzufangen.

6. Verbindungen der Formel (VII)

20

- 31 -



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen,

5 mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist und R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> ferner für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, und/oder

10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Teil eines cyclischen Systems sind, welches aus einem Kohlenstoffgerüst mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppen ersetzt ist und/oder gegebenenfalls mindestens ein Kohlenstoffatom des Cyclus durch ein Heteroatom aus der Reihe S, P, O und N ersetzt ist und

20 R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls

nenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist.

7. Verbindungen der Formel (VII) gemäß Anspruch 6, worin

5

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> von Wasserstoff verschieden ist oder für cyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Arylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in den genannten Alkyl- und Arylresten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>4</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, oder

15

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff stehen und R<sup>4</sup> für einen cyclischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wobei in den genannten Resten gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy steht, oder

20

25

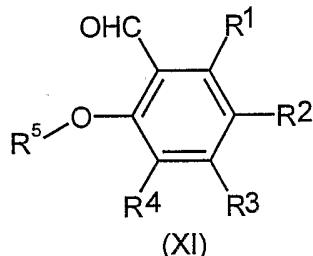
30

R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei im Arylrest gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist oder für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxycarbonyl oder für aliphatisches oder aromatisches C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-

5                   Acyloxy stehen und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Teil eines cylischen aromatischen Systems mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Kohlenstoffatome in Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1 nicht mit eingerechnet werden und wobei gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, und

10                 R<sup>5</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

- 15                 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VII) gemäß den Ansprüchen 6 und 7 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (XI)



15                 in einer Wittig-Reaktion.

- 20                 8. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Katalysatoren.

20                 9. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Katalysatoren in einer Metathesereaktion.

10. Verwendung der Verbindungen der Formel (VII) gemäß den Ansprüchen 6 und 7 als Liganden zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/08009

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07F15/00

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 C07F

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)

INSPEC, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GARBER ET AL.: J. A. CHEM. SOC., vol. 122, no. 34, 2000, pages 8168-8179, XP002220693 cited in the application * S. 8170 die Verbindungen 5 und 6 * ---	1-11
Y	GESSLER ET AL.: TETRAHEDRON LETTERS, vol. 41, 2000, pages 9973-9976, XP002220694 cited in the application * S. 9974 die Verbindung 6 *	1-11
Y	COALTER ET AL.: CHEM. COMMUN., 2001, pages 1158-1159, XP002220695 S. 1158, Schema 3, die Verbindung B ---	1-11 -/--

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

14 November 2002

Date of mailing of the International search report

28/11/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Zellner, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08009

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BATES ET AL.: J. ORG. CHEM., vol. 55, no. 4, 1990, pages 1328-1334, XP002220696 page 1329; example 7Z ---	6,7
X	YAMASHITA ET AL.: J. ORG. CHEM., vol. 54, no. 15, 1989, pages 3625-3634, XP002220697 examples 22C,30,38, ---	6,7
X	YAMAGUCHI ET AL.: J. ORG. CHEM., vol. 63, no. 21, 1998, pages 7298-7305, XP002220698 page 7301; example 10; table 2 ---	6,7
X	PHILIPPO ET AL.: EUR. J. MED. CHEM., vol. 32, - 1997 pages 881-888, XP002220699 Text zum Schema 1 page 882; figure 1; example 3 ---	6-8
A	SEIDERS ET AL.: ORGANIC LETTERS, vol. 3, no. 20, 2001, pages 3225-3228, XP002220700 the whole document ---	1-11
A	WO 99 26949 A (CHANG SUKBOK ;WANG CHUNMING (US); GRUBBS ROBERT H (US); JONES LERO) 3 June 1999 (1999-06-03) the whole document ---	1-11
E	WO 02 076613 A (CYMETECH LLC ;CALIFORNIA INST OF TECHN (US)) 3 October 2002 (2002-10-03) Seiten 24, 33 -----	1-5,9-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9926949	A 03-06-1999	US 5977393 A		02-11-1999
		AU 1374399 A		15-06-1999
		EP 1042333 A1		11-10-2000
		JP 2002503640 T		05-02-2002
		WO 9926949 A1		03-06-1999
-----	-----	-----	-----	-----
WO 02076613	A 03-10-2002	AU 8873801 A		22-03-2002
		WO 0220535 A1		14-03-2002
		WO 02076613 A1		03-10-2002
		US 2002058812 A1		16-05-2002
-----	-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08009

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F15/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07F

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)

INSPEC, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GARBER ET AL.: J. A. CHEM. SOC., Bd. 122, Nr. 34, 2000, Seiten 8168-8179, XP002220693 in der Anmeldung erwähnt * S. 8170 die Verbindungen 5 und 6 *	1-11
Y	GESSLER ET AL.: TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 41, 2000, Seiten 9973-9976, XP002220694 in der Anmeldung erwähnt * S. 9974 die Verbindung 6 *	1-11
Y	COALTER ET AL.: CHEM. COMMUN., 2001, Seiten 1158-1159, XP002220695 S. 1158, Schema 3, die Verbindung B	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

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

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
14. November 2002	28/11/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Zellner, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08009

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BATES ET AL.: J. ORG. CHEM., Bd. 55, Nr. 4, 1990, Seiten 1328-1334, XP002220696 Seite 1329; Beispiel 7Z ---	6,7
X	YAMASHITA ET AL.: J. ORG. CHEM., Bd. 54, Nr. 15, 1989, Seiten 3625-3634, XP002220697 Beispiele 22C,30,38, ---	6,7
X	YAMAGUCHI ET AL.: J. ORG. CHEM., Bd. 63, Nr. 21, 1998, Seiten 7298-7305, XP002220698 Seite 7301; Beispiel 10; Tabelle 2 ---	6,7
X	PHILIPPO ET AL.: EUR. J. MED. CHEM., Bd. 32, - 1997 Seiten 881-888, XP002220699 Text zum Schema 1 Seite 882; Abbildung 1; Beispiel 3 ---	6-8
A	SEIDERS ET AL.: ORGANIC LETTERS, Bd. 3, Nr. 20, 2001, Seiten 3225-3228, XP002220700 das ganze Dokument ---	1-11
A	WO 99 26949 A (CHANG SUKBOK ;WANG CHUNMING (US); GRUBBS ROBERT H (US); JONES LERO) 3. Juni 1999 (1999-06-03) das ganze Dokument ---	1-11
E	WO 02 076613 A (CYMETECH LLC ;CALIFORNIA INST OF TECHN (US)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Seiten 24, 33 -----	1-5,9-11

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Fortsetzung von Feld I.2	
Ansprüche Nr.: 6-8, 11 (teilweise)	
<p>Die geltenden Patentansprüche 6-8 und 11 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren zu deren Herstellung, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurden im Recherchenbericht lediglich exemplarisch Dokumente angegeben, die den Gegenstand der besagten Ansprüche neuheitsschädlich offenbaren. Die in den Beispielen angegebenen Verbindungen werden im Stand der Technik nicht offenart.</p> <p>Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.</p>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08009**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. *in part*  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. **6–8, 11 (teilweise)**  
*in part*  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9926949	A 03-06-1999	US 5977393 A AU 1374399 A EP 1042333 A1 JP 2002503640 T WO 9926949 A1	02-11-1999 15-06-1999 11-10-2000 05-02-2002 03-06-1999
WO 02076613	A 03-10-2002	AU 8873801 A WO 0220535 A1 WO 02076613 A1 US 2002058812 A1	22-03-2002 14-03-2002 03-10-2002 16-05-2002