

(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
18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/139994 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/18 (2006.01) **C08G 64/34** (2006.01)

LEHENMEIER, Maximilian [DE/DE]; Ungererstr. 50,
80802 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056412

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2012 (10.04.2012)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/474,761 13. April 2011 (13.04.2011) US
11162227.0 13. April 2011 (13.04.2011) EP

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

(72) **Erfinder; und**

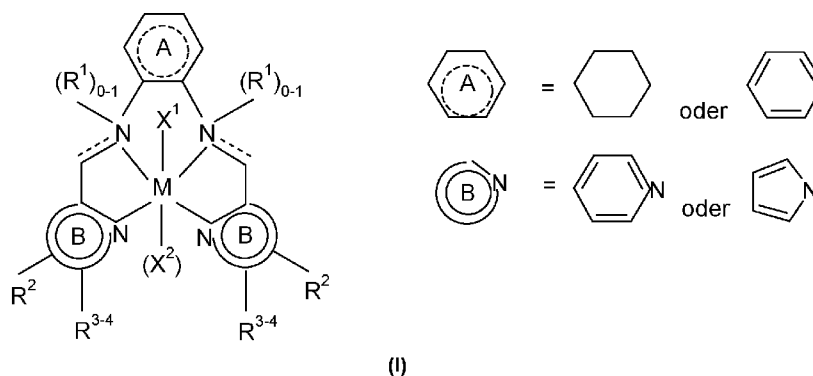
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **DEGLMANN, Peter**
[DE/DE]; Lindenhofstr. 118, 68163 Mannheim (DE).
BRYM, Anna Katharina [DE/DE]; Dürkheimer Straße
1d, 67117 Limburgerhof (DE). **DENGLER, Joachim**
[DE/DE]; Alzring 2, 83342 Tacherting (DE). **LUTZ-
KAHLER, Petra** [DE/DE]; Kastanienweg 9, 64331
Weiterstadt (DE). **WARZELHAN, Volker** [DE/DE];
Südtiroler Ring 32, 67273 Weisenheim am Berg (DE).
RIEGER, Bernhard [DE/DE]; Schleißheimer Str. 280,
80809 München (DE). **KLAUS, Stephan** [LU/DE];
Kaulbachstr. 51A, 80539 München (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR COUPLING EPOXIDES AND CARBON DIOXIDE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR KUPPLUNG VON EPOXIDEN UND KOHLENDIOXID



(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for preparing carbonates by reacting propylene oxide, ethylene oxide, styrene oxide and/or cyclohexene oxide with carbon dioxide in the presence of one or more catalysts of the formula (I) where R¹ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, NR'₄(CH₂)₂₋₆ - where R' is C₁-C₆-alkyl; R² is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, halogen, amino, nitro, C₁-C₆-alkoxy or cyano; R³, R⁴ are each hydrogen or together are a butadienylene moiety which bears the substituent R⁵; R⁵ is C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, halogen, amino, nitro, C₁-C₆-alkoxy or cyano; M is Zn(II), Mg(II), Cr(II), Cr(III), Co(II), Co(III), Fe(II) or Fe(III); and X¹, X² are each OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ or halogen. More particularly, the invention relates to a process for preparing cyclic carbonates and to a process for preparing aliphatic polycarbonates using these catalysts I, and to particularly preferred catalysts of the formulae (Ia) and (Ib).

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und/oder Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

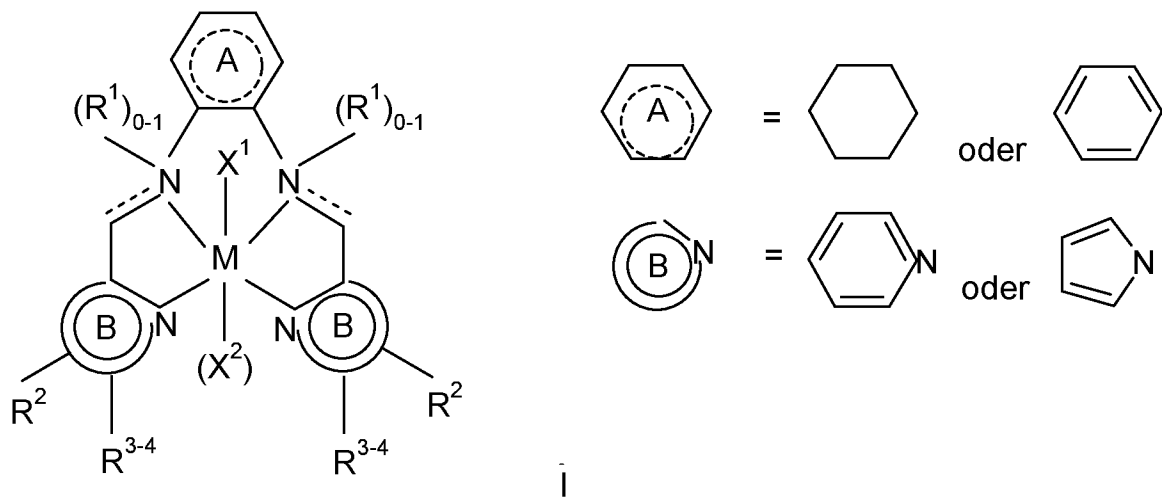
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

einem oder mehreren Katalysatoren der Formel (I), wobei R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, $NR'_4(CH_2)_{2-6}$ - wobei R' C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet; R^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano; R^3 , R^4 jeweils Wasserstoff oder zusammen eine Butadienyl-Gruppierung, die den Substituenten R^5 trägt; R^5 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano; M $Zn(II)$, $Mg(II)$, $Cr(II)$, $Cr(III)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Fe(II)$ oder $Fe(III)$; und X^1 , X^2 $OCOCH_3$, $OCOCF_3$, $OSO_2C_7H_7$ oder Halogen bedeutet. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonaten sowie ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Polycarbonaten unter Verwendung dieser Katalysatoren I, sowie besonders bevorzugte Katalysatoren der Formeln (Ia) und (Ib).

Beschreibung

Verfahren zur Kupplung von Epoxiden und Kohlendioxid

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und/oder Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren der Formel I,



wobei

- 15 R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, $NR'^4-(CH_2)_{2-6}$ – wobei R' C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet;
 R^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano;
 R^3 , R^4 jeweils Wasserstoff oder zusammen eine Butadienylen-Gruppierung, die den Substituenten R^5 trägt, und;
 R^5 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano;
 M Zn(II), Mg(II), Cr(II), Cr(III), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
 20 X^1 , X^2 $OCOCH_3$, $OCOCF_3$, $OSO_2C_7H_7$ oder Halogen bedeutet.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonaten sowie ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Polycarbonaten unter Verwendung dieser Katalysatoren I, sowie besonders bevorzugte Katalysatoren der Formeln Ia und Ib.

25

Im Pyridinring nicht weiter substituierte Katalysatoren der Formel I sind in DE 101 30 220 für die Polymerisation von Olefinen beschrieben worden. Über eine mögliche Eignung dieser Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden und Kohlendioxid ist in dieser Schrift nichts erwähnt.

30

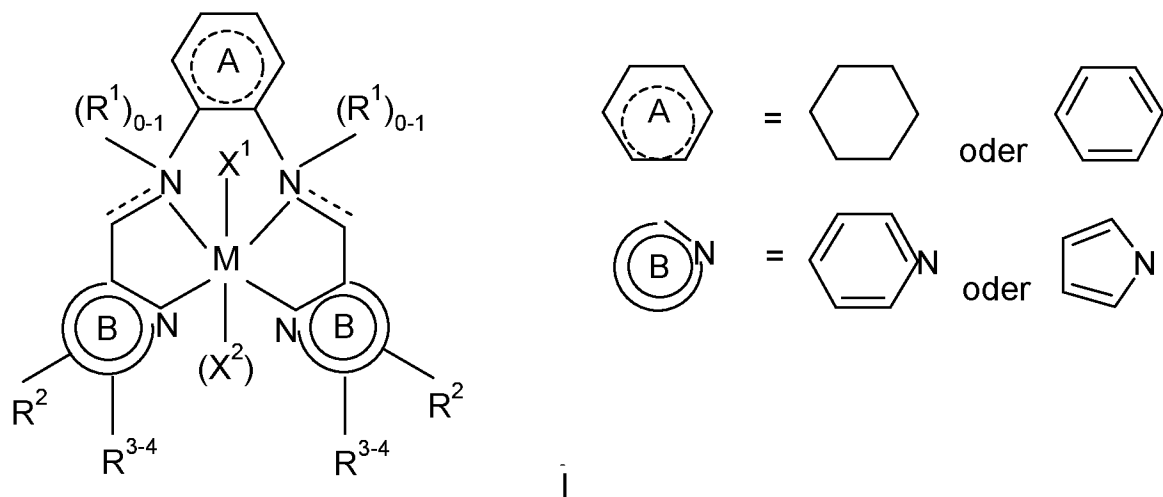
Weiterhin werden in Eur. J. Inorg. Chem. 2011, S 336 bis 343 Katalysatoren der Formel Ic erwähnt, die im Chinolinring keine weiteren Substituenten tragen. Diese Katalysatoren werden

2

zur Herstellung von cyclischem Propylencarbonat eingesetzt. Allerdings wird zur Effizienz dieser Katalysatoren „TOF“ (turn over frequency) keine Angabe gemacht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, effiziente Katalysatoren für ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von cyclischen Carbonaten und insbesondere Polycarbonaten durch Kupplung von Epoxiden und Kohlendioxid bereitzustellen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch die eingangs erwähnten Katalysatoren der Formel I gut gelöst.



wobei

- R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, $NR'_4-(CH_2)_{2-6}$ – wobei R' C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet;
- R^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano;
- R^3, R^4 jeweils Wasserstoff oder zusammen eine Butadienylen-Gruppierung, die den Substituenten R^5 trägt;
- R^5 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano;
- M Zn(II), Mg(II), Cr(II), Cr(III), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
- X^1, X^2 $OCOCH_3$, $OCOCF_3$, $OSO_2C_7H_7$ oder Halogen bedeutet.

Im Folgenden werden die Katalysatoren näher beschrieben:

Der Ring A kann ein gesättigtes 1,2-Cyclohexylen-Diradikal und ein ungesättigtes 1,2-Phenylen-Diradikal bedeuten. Die Disubstitution des 1,2-Cyclohexylen-Diradikals erfolgt vorzugsweise in der trans diequatorialen Position.

3

Der Ring B stellt einen Chinolin oder vorzugsweise einen Pyrrol oder Pyridinring dar, wobei der Ring B vorzugsweise durch die Reste R^2 bzw. R^5 substituiert ist.

Die gestrichelte Linie C...N bedeutet eine Einfachbindung oder keine Bindung.

5

Der Substituent R^1 bedeutet Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, $NR'_4-(CH_2)_{2-6}$, wobei R' für C_1 - C_6 -Alkyl steht, und insbesondere bedeutet er Wasserstoff oder $NR'_4-(CH_2)_{2-6}$, wobei R' für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

10 Der Substituent R^2 kann an allen Positionen des Rings B sitzen und bedeutet Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano und insbesondere Methyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Trifluormethoxy oder Cyano. Besonders bevorzugt sind die elektronenziehenden Substituenten: Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Trifluormethoxy oder Cyano. Der Ring B kann einen oder zwei Substituenten R^2 tragen.

15

C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl.

C_1 - C_6 -Alkyl umfasst die zuvor genannten Bedeutungen C_1 - C_4 -Alkyl sowie n-Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 2-Methylpentyl und 3-Methylpentyl.

20

C_1 - C_4 -Haloalkyl ist eine C_1 - C_4 -Alkyl-gruppe, die vorzugsweise 1, 2 oder 3 Halogenatome trägt, insbesondere Fluoromethyl, Difluoromethyl, Trifluoromethyl, Fluoroethyl, Difluoroethyl, Trifluoroethyl, Chloromethyl, Bromomethyl oder Iodomethyl.

25

Die Substituenten R^3 und R^4 bedeuten jeweils Wasserstoff oder zusammen eine Butadienylengruppierung, die mit dem Pyridinring B einen Chinolinring oder mit dem Pyrrolring B einen Indolring bildet. Die Butadienylengruppierung trägt einen Substituenten R^5 , der C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Cyano und insbesondere Methyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Trifluormethoxy oder Cyano bedeutet. Vorzugsweise bedeuten R^3 und R^4 jeweils Wasserstoff.

30

35 Das Zentralatom M steht für ein Zn(II), Mg(II), Cr(II), Cr(III), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III)-Atom, vorzugsweise für ein Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III)-Atom und insbesondere bevorzugt für ein Fe(II) oder Fe(III)-Atom.

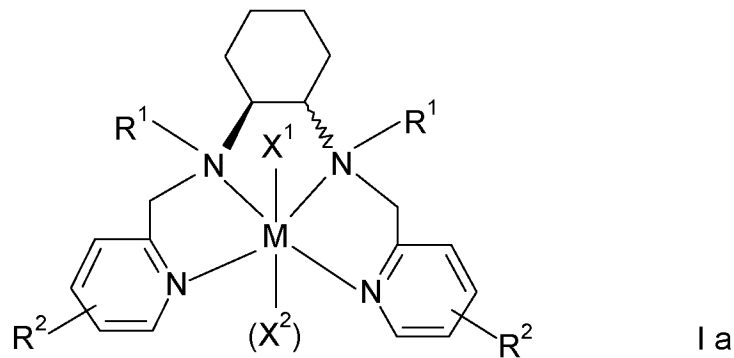
35

Die Liganden X^1 und X^2 stehen für die Monoanionen: $OCOCH_3$ (Acetat), $OCOCF_3$ (Trifluoroacetat), $OSO_2C_7H_7$ (Benzylsulfonat), oder Halogenid (Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid), vorzugsweise für $OCOCH_3$ (Acetat), $OCOCF_3$, (Trifluoroacetat) oder Halogenid und insbesondere bevorzugt für $OCOCH_3$ (Acetat) oder Chlorid.

40

4

Bevorzugt sind Katalysatoren der Formel Ia (Pyridinligand),

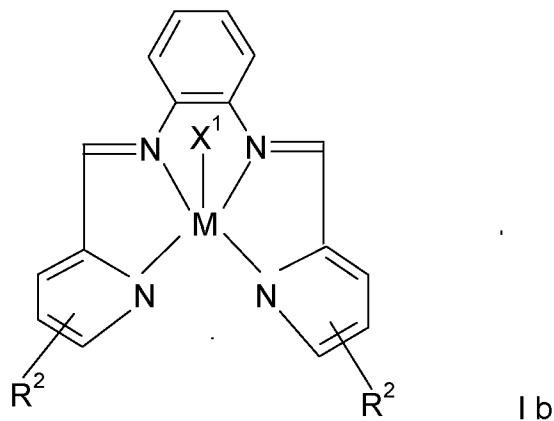


5

wobei

- | | |
|-----------|---|
| R¹ | Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, NR'₄-(CH₂)₂-₆ – wobei R' C₁-C₆-Alkyl bedeutet; |
| 10 R² | Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano; Der Rest R² befindet sich bevorzugt in der freien ortho-Position und/oder der para-Position am Pyridinring, es liegt vorzugsweise eine Mono oder Disubstitution vor; |
| M | Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und |
| 15 X¹, X² | OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ oder Halogen bedeutet; |

der Formel Ib (Pyrrolligand),



20

wobei

5

R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano; der Rest R² befindet sich bevorzugt in der 3- und/oder 5-Position am Pyrrolring, es liegt vorzugsweise eine Mono oder Disubstitution vor;

- 5 M Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
 X¹ OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ oder Halogen bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich zur Kupplung von Kohlendioxid und Epoxiden zu cyclischen Carbonaten oder Polyalkylencarbonaten. Unter Epoxiden werden Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und Cyclohexenoxid verstanden. Bevorzugt sind Propylenoxid und Cyclohexenoxid, wobei diese auch als Gemisch in die Reaktion eingesetzt werden können.

In manchen Fällen werden Gemische aus cyclischen Carbonaten oder Polyalkylencarbonaten erhalten. In diesen Fällen kann das Verhältnis der cyclischen Carbonate zu den Polyalkylencarbonaten verschoben werden, indem man geeignete Verfahrensparameter einstellt (Druck, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Reaktionsdauer, Anteil an Wasser und insbesondere Katalysatoren und für die Polymerisation geeignete Katalysatoren auswählt. Als Kokatalysatoren kommen Bis(triphenylphosphin)iminium chlorid, Tetra-*n*-butylammonium bromid, 1-Methylimidazol und 4-(Dimethylamino)-pyridin von diesen bevorzugt

20 Bis(triphenylphosphin)iminium chlorid oder Tetra-*n*-butylammonium bromid in Frage.

Für die Polymerisation zu Polyalkylencarbonaten haben sich insbesondere die Katalysatoren der Formel Ia als vorteilhaft erwiesen.

25 Weiterhin hat sich für diesen Zweck der Einbau von Lewissauren Gruppen wie beispielsweise Trifluormethyl- oder Cyanogruppe in den Ring B als vorteilhaft erwiesen.

Weiterhin hat sich für diesen Zweck der Einbau von Ankergruppen, die ein anionisches Polymerkettenende koordinieren und dadurch „backbiting“ verhindern können als vorteilhaft erwiesen. Dieses sogenannte Backbiting beschreibt eine Reaktion, bei der ein cyclisches Carbonat durch intramolekularen Angriff des nukleophilen Polymerkettenendes abgespalten wird. Allgemein wird davon ausgegangen, dass koordinierende Ankergruppen die Polymerkettenenden stabilisieren und somit das Backbiting verhindern. Als Ankergruppe hat sich der Substituent R¹ mit der Bedeutung N⁺R'₄-(CH₂)₂₋₆, wobei R' C₁-C₆-Alkyl bedeutet, als geeignet erwiesen. Zusätzlich verläuft die Polymerisation durch den Einbau derartiger Ankergruppen schneller.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren weisen die folgenden Vorteile auf:

Es wird ein nichttoxisches Metall insbesondere Eisen (oder Cobalt) als katalytisch aktives Zentrum für die Kupplung von Kohlendioxid (CO₂) mit Epoxiden verwendet. Die Aufarbeitung der gebildeten Carbonate, insbesondere der gebildeten Polyalkylencarbonate gestaltet sich einfacher, da der Katalysator nicht quantitativ abgetrennt werden muss;

Im Bereich von 40-120 °C (bevorzugt 80-100°C) und CO₂-Drücken von 1-50 bar (bevorzugt 15-30 bar) sind die erfindungsgemäßen Eisenkatalysatoren zur Darstellung von cyclischem Carbo-
nat – insbesondere cyclischem Propylencarbonat – geeignet;

Die erfindungsgemäßen Eisenkatalysatoren liefern in der Reaktion von CO₂ und Cyclohexeno-
xid (CHO) alternierende Copolymere;

Über Druck und Temperatur ist der Anteil an cyclischem Cyclohexylencarbonat als Nebenpro-
dukt einzustellen;

Bessere Handhabung des erfindungsgemäßen Katalysators verglichen mit dem in der WO
2003/029325 beschriebenen, heterogenen Zinkglutarat;

Bessere Handhabung des erfindungsgemäßen Katalysators, der verglichen mit dem in der WO
2008/136591 beschriebenen Cobalt-Katalysator mit Salenliganden nicht so feuchtigkeits- und
sauerstoffsensitiv ist und einfacher synthetisiert werden kann.

Herstellung der Liganden

Die Synthese der Liganden erfolgt generell nach der Route die im Anschließenden für den Li-
ganden a) beschrieben ist.

a) (1S,2S)-N,N'-Bis(pyridin-2-ylmethylene)cyclohexan-1,2-diimin

Zu einer Lösung aus 1,91 mL Pyridin-2-carboxaldehyd (20.0 mmol, 2.0 equiv.) in 40 mL Etha-
nol wurden 1,09 g (S,S)-Cyclohexandiamin (9.5 mmol, 1.0 equiv.) zugegeben. Die Reaktions-
mischung wurde 20 h bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmit-
tel im Vakuum entfernt und das Produkt aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert. Ausbeute 1,8 g gelbes
Pulver (6,16 mmol, 65 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 8.54 (dd, J = 4.9, 1.3 Hz, 2H; py-H), 8.30 (s, 2H;
N=C-H), 7.87 (d, J = 7.7 Hz, 2H; py-H), 7.63 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 2H; py-H), 7.21 (ddd, J =
7.7, 4.9, 1.3 Hz, 2H; py-H), 3.53 (m, 2H, *C-H), 1.85 (m, 6H; cyclohex), 1.51 (d, 2H; cyclohex).
ESI-MS (m/z) berechnet für C₁₈H₂₀N₄: 292.38; gefunden 293.1 (M⁺), 315.1 (M⁺ + Na).

b) (1S,2S)-N,N'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin

1,20 g (1S,2S)-N,N'-Bis(pyridin-2-ylmethylen)cyclohexan-1,2-diamin (Ligand a) (4,1 mmol, 1.0
equiv.) wurden zu einer Lösung bestehend aus 1,54 g Natriumborhydrid NaBH₄ (41.0 mmol, 10
equiv.) in 60 mL Methanol bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 Tage bei RT
gerührt. Anschließend wurden 5 mL Wasser zugegeben und die Lösung mit je 3 x 75 mL of
CH₂Cl₂ extrahiert und schließlich mit 3 x 50 mL Wasser gewaschen. Die organischen Phasen
wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,21 g braunes Pulver (4,1 mmol, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 8.44 (s, 2H; py-H), 7.53 (s, 2H; py-H), 7.33 (s, 2H;
py-H), 7.04 (s, 2H; py-H), 3.95 (d, J = 14.2 Hz, 2H; N-C-H), 3.75 (d, J = 14.2 Hz, 2H; N-C-H),
2.50 (s, 2H; N-H), 2.25 (m, J = 5.7 Hz, 2H; cyclohex), 2.06 (d, J = 11.2 Hz, 2H; cyclohex), 1.63
(d, J = 5.0 Hz, 2H; cyclohex), 1.10 (m, 2H; cyclohex), 1.01 (s, 2H; cyclohex). ¹³C NMR (400

MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 160.69, 149.03, 136.37, 122.28, 121.73, 61.33, 52.50, 31.56, 24.97.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₁₈H₂₄N₄: 297.38; gefunden 297.3 (M⁺), 319.2 (M⁺ + Na).

5 c) (1S,2S)-N,N'-Bis(3-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl)methylen)cyclohexan-1,2-diimin

0,70 mL 3-(Trifluoromethyl)pyridin-2-carboxaldehyd (5,5 mmol, 2.0 equiv.) wurden in 30 mL Ethanol gelöst und mit 0,29 g (2,6 mmol, 2.0 equiv.) 1,2-(S,S)-Diaminocyclohexan versetzt. Die orange Lösung wurde bei RT für 3 Tage gerührt (Umsetzungskontrolle erfolgte mittels ¹H NMR). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt als oranges Öl erhalten. Umkristallisation erfolgte aus CH₂Cl₂/Et₂O.

Ausbeute: 0,99 g (resp. 0,46 g) gelb-oranges Pulver (2,3 mmol, 93%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 8.85 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.71 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.88 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 1.55 (m, 2H).

ESI-MS (m/z) berechnet für C₂₀H₁₈F₆N₄: 428,37; gefunden 429,1 (M⁺), 451,1 (M⁺+Na).

d) (1S,2S)-N,N'-bis(3-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl)methyl)cyclohexan-1,2-diamin

20 0,30 g (1S,2S)-N,N'-Bis(3-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl)-methylen)cyclohexan-1,2-diamin (Ligand c) (0,7 mmol, 1.0 equiv.) wurden in 20 mL trockenem MeOH suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. 0,26 g Natriumborhydrid (7,0 mmol, 10 equiv.) wurden langsam unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei RT 12 h gerührt. Die leicht braune Lösung wurde filtriert, mit Wasser und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

25 Ausbeute: 0,21 g braunes Öl (0,49 mmol, 69 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 8.71 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 7.6, 4.9 Hz, 2H), 4.15 (d, J = 15.0 Hz, 2H), 4.02 (d, J = 15.0 Hz, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.36 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 2.09 (d, J = 12.5 Hz, 2H), 1.69 (m, 2H), 1.22 (dd, J = 12.5, 7.0 Hz, 2H), 1.10 (m, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 158.63, 151.91, 133.88, 122.14,

30 121.30, 61.39, 49.05, 31.71, 25.02.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₂₀H₂₂F₆N₄: 433,1; gefunden 433,1 (M⁺), 455,1 (M⁺+Na).

e) (1S,2S)-N,N'-Bis(6-methylpyridin-2-yl)methylen)cyclohexan-1,2-diimin

35 4,5 g 6-Methylpyridin-2-carboxaldehyd (37.0 mmol, 2.0 equiv.) wurden in 50 ml Ethanol gelöst und mit 2,12 g of 1,2-(S,S)-Diaminocyclohexan (18 mmol, 1.0 equiv.) versetzt. Die orange Lösung wurde bei RT 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt lag in Form eines orangen Öls vor, welches aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 4,8 [g] gelb-oranges Pulver (14,98 mmol, 83 %).

40 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 8.27 (s, 2H), 7.69 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.48 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 3.47 (m, 2H), 2.48 (s, 6H), 1.79 (m, 6H), 1.45 (m, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ(ppm) 161.84, 157.90, 154.33, 136.76, 124.22, 118.40, 73.74, 32.84, 24.50, 24.41.

ESI-MS (m/z) berechnet für $C_{20}H_{24}N_4$: 320,43; gefunden 321,3 (M^+), 343,1 ($M^+ + Na$).

f) (1S,2S)-N,N'-Bis(6-methylpyridin-2-yl)methyl)cyclohexan-1,2-diamin

- 5 2 g (1S,2S)-N,N' -Bis(6-methylpyridin-2-yl)methylen)cyclohexan-1,2-diamin (Ligand e) (6,24 mmol, 1.0 equiv.) wurden in 80 ml MeOH (trocken) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. 2,34 g Natriumborhydrid (62,4 mmol, 10 equiv.) wurden langsam zugetropft und bei RT 12 h gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde filtriert, mit Wasser und CH_2Cl_2 gewaschen und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.
- 10 Ausbeute: 1,35 g gelbes Pulver (4,17 mmol, 67 %).
- 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 24 °C): δ (ppm) 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.23 (m, 2H), 6.99 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 4.00 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 3.79 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 2.51 (s, 6H), 2.34 (b, 2H), 2.30 (m, 2H), 2.15 (d, J = 13.0 Hz, 2H), 1.71 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 1.23 (dd, J = 13.0, 7.1 Hz, 2H), 1.07 (m, 2H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 24 °C): δ (ppm) 160.17, 157.72, 136.74, 121.36, 119.24, 61.52, 52.65, 31.77, 25.14, 24.59.
- 15 ESI-MS (m/z) berechnet für $C_{20}H_{28}N_4$: 324,46; gefunden 325,3 (M^+), 347,2 ($M^+ + Na$).

Liganden mit Ankergruppen (R^1 unterschiedlich von Wasserstoff)

- 20 g) (1S,2S)-N,N'-Dipropyl-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclohexan-1,2-diamin

- In einem 50-mL Schlenk Kolben wurden unter Schutzgas 0,594 g of (S,S)-N,N'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin (Ligand b) (2.0 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL NEt_3 gelöst. Anschließend wurden 0,39 mL Iodpropan (0,679 g, 4.0 mmol, 2.0 equiv.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 90 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und das Produkt mit 20 ml H_2O gewaschen. Die Lösung wurde drei Mal mit je 75 mL Ethylacetat und dreimal mit je 25 mL Wasser extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.
- 25 1H NMR: Das Spektrum entspricht dem des Liganden b. Anstelle der N-H - Singulette der sekundären Amine bei 2.5 ppm, sind Signale der Methylengruppe der Ankerspacer getreten. (4H-Triplet bei 2.5 ppm, ein 4H-Sextet bei 1.6 ppm und ein 6H-Triplet bei 0.9 ppm).
- 30

h) (1S,2S)-N,N'-Bis(3-chloropropyl)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin

- 35 In einem 50-mL Rundkolben wurden 0,70 mL 3-Chloro-1-iodo-propan (1,22 g, 6.0 mmol, 2.0 equiv.) vorgelegt und mit einer Lösung aus 0,889 g (S,S)-N,N'-Bis(quinolin-2-methylen)cyclohexan-1,2-diamin (Ligand b) (3.0 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL NEt_3 versetzt. Es wurden weitere 10 mL NEt_3 hinzugegeben und bei 90 °C 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, 20 ml Wasser hinzugegeben und noch 1 h gerührt. Die
- 40 Reaktionslösung wurde mit 3 x 75 mL Ethylacetat und mit 3 x 25 mL Wasser extrahiert. Es wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.
- Ausbeute: 0,496 g als braunes Öl (Ausbeute: 37%).

¹H NMR: Das Spektrum entspricht dem von Verbindung b. Anstelle der N-H-Singulette der sekundären Amine bei 2.5 ppm, sind Signale der Methylengruppe der Ankerspacer getreten. (4H-triplet bei 2.5 ppm, ein 4H-Sextet bei 1.6 ppm und ein 6H-Triplet bei 0.9 ppm und ein tieffeldverschobenes 2H-Triplet bei 3.7 ppm von der terminalen halogenierten Methylgruppe).

5

i) (1S,2S)-N,N'-Bis(3-iodopropyl)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin

Zu einer Lösung von 0,496 g Ligand (h) (1.13 mmol, 1.0 equiv) in 20 mL Aceton wurden 1.5 g Natriumiodid (10.0 mmol, 10 equiv.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C unter Rückfluss 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

10

Ausbeute: 0,154 g als braunes Öl (20%).

¹H NMR: Das Spektrum entspricht dem von Verbindung b. Anstelle der N-H-Singulette der sekundären Amine bei 2.5 ppm, sind Signale der Methylengruppe der Ankerspacer getreten. (4H-Triplet bei 2.5 ppm, ein 4H-Quintet bei 2.0 ppm und ein tieffeldverschobenes 2H-Triplet bei 3.2 ppm von der terminalen halogenierten Methylgruppe).

15

j) N,N'-((1S,2S)cyclohexan-1,2-diylbis((pyridin-2-ylmethyl)azanediyl))bis-(propan-3,1-diyl))bis(N,N'-dibutylbutan-1-aminium)iodid

20

In einem 100- mL Rundkolben wurden 0,45 mL NBU₃ (0,37 g, 2.0 mmol, 10 equiv.) zu einer Lösung von 0,126 g (Ligand i) (0.2 mmol, 1.0 equiv.) in 20 mL CH₃CN gelöst, gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 90 °C unter Rückfluss 48 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel entfernt und das entstandene gelbe Öl in Diethylether aufgenommen und filtriert.

Ausbeute: 0,056 g (Ligand k) in Form dunkler Kristalle (28%). Die NMR-Spektren und ESI-MS-

25

Experimente deuten auf eine Mischung aus mono- und disubstituiertem Liganden b) hin. ¹H NMR: Das Spektrum entspricht dem des Liganden b). Anstelle der N-H-Singulette der sekundären Amine bei 2.5 ppm, sind Signale der Methylengruppe der Ankerspacer getreten. (4H-Triplet bei 2.5 ppm, ein 4H-Quintet bei 1.4 ppm und ein tieffeldverschobenes 2H-Triplet bei 1.3 ppm.

Vom Tributylammonium werden die terminale Methyl-Gruppe als 18H-Triplet bei 0.9 ppm und

30

das 36H-multiplet der Spacer-Gruppe bei 1.2-1.4 ppm gefunden.

k) N,N'-((1S,2S)cyclohexan-1,2-diylbis((pyridin-2-ylmethyl)azanediyl))bis-(propan-3,1-diyl))bis(N,N'-dibutylbutan-1-aminium)tetrafluoroborat

35

0,042 g (0.2 mmol, 1.0 equiv) wurden in einem 50-mL Schlenkkolben vorgelegt und in 7 mL EtOH (abs.) gelöst. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie ummantelt und es wurden 0,016 g AgBF₄ im Dunklen zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Ausbeute: dunkelbrauner Feststoff (Ligand l). Die NMR-Spektren und ESI-MS-Experimente

deuten auf eine Mischung aus mono- und disubstituiertem Liganden b) hin. ¹H NMR: Das

40

Spektrum entspricht dem des Liganden b). Anstelle der N-H-Singulette der sekundären Amine bei 2.5 ppm, sind Signale der Methylengruppe der Ankerspacer getreten. (4H-Triplet bei 2.5 ppm, ein 4H-Quintet bei 1.4 ppm und ein tieffeldverschobenes 2H-Triplet bei 1.3 ppm. Vom Tri-

butylammonium werden die terminale Methyl-Gruppe als 18H-Triplet bei 0.9 ppm und das 24H-multiplet der Spacer-Gruppe bei 1.2-1.4 ppm gefunden.

l) N,N'-Di(3,5-dimethyl-pyrrol-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiimin

5

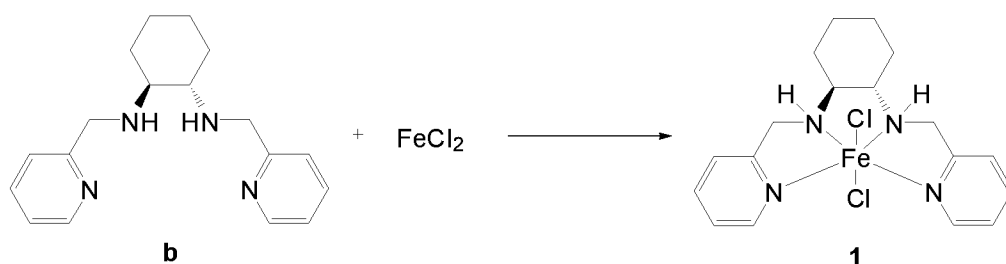
1,00 g (8,1 mmol) Pyrrol-2-carboxaldehyd wurden in 40 ml Ethanol gelöst und 0.439 g (4,05 mmol) 1,2-(S,S)-diaminocyclohexane hinzugefügt. Die orange Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt und das Lösemittel in Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde in DCM/Ether umkristallisiert um 0,58 g eines gelben Pulvers zu erhalten (1,82 mmol, 23 %).

10

Komplexsynthese

Die allgemeine Synthese der Komplexe erfolgt wie für Beispiel 1 beschrieben.

15 Beispiel 1: $\text{FeCl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4)$



20

In einen 100-mL Rundkolben wurden 1,037 g des Liganden **b** (3.5 mmol, 1.0 equiv.) und 2.21 g FeCl_2 (17.5 mmol, 5.0 equiv.) vorgelegt und mit 40 mL absolutiertem CH_2Cl_2 versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde bei RT 20 h gerührt. Die orange Reaktionslösung wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR: NMR-Spektren sind aufgrund des Paramagnetismus des Fe(II) nicht möglich.

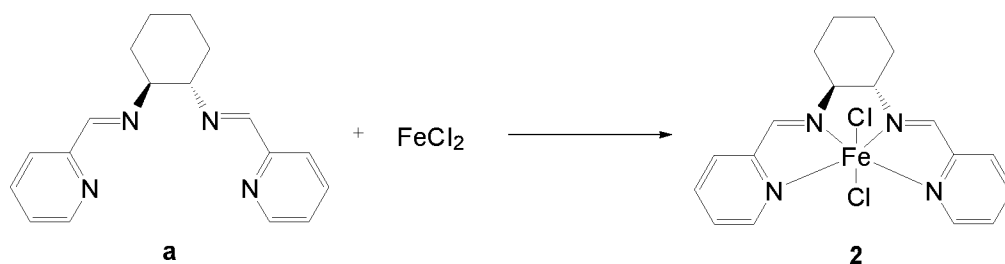
FT-IR (cm^{-1}): 3206.24, 2920.64, 2851.37, 1606.49, 1570.51, 1444.51, 1375.98, 1259.92,

25

1155.67, 1100.36, 1054.23, 1022.38, 763.96, 729.42, 643.86.

FAB-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$: 421,15.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß) $\text{FeCl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4)$



30

Zu einer Lösung von 0,5 g (1,69 mmol, 1.0 equiv) Ligand **a** in 20 mL CH_2Cl_2 , wurde 1,0 g (8,35 mmol, 5.0 equiv.) FeCl_2 zugegeben. Nach 24h Rühren wurde die grünliche Lösung unter Schutzgas-Atmosphäre filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

11

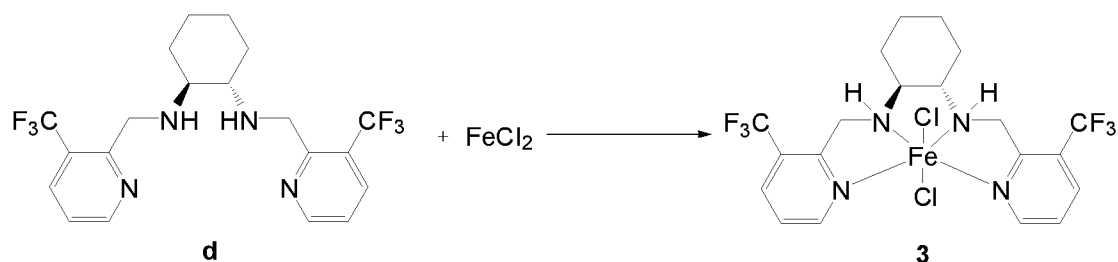
Ausbeute: 0,2 g dunkelbraune Kristalle (0,48 mmol, 28 %).

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: NMR-Spektren sind aufgrund des Paramagnetismus des Fe(II) nicht möglich.

FT-IR (cm^{-1}): 2928.81, 2856.96, 2361.11, 2338.39, 1647.34, 1596.21, 1444.53, 1302.80, 1223.41, 1155.76, 1105.30, 1050.08, 1017.22, 821.04, 769.66, 731.05, 697.29, 640.94.

5 FAB-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$: 419,13.

Beispiel 3 $\text{FeCl}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_4)$



10 Zu einer Lösung von 0,1 g Ligand d (0,23 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL CH_2Cl_2 wurden 0,3 g FeCl_2 (2,5 mmol, 10.0 equiv.) zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren wurde die Lösung unter Schutzgasatmosphäre filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt in selbigem getrocknet.

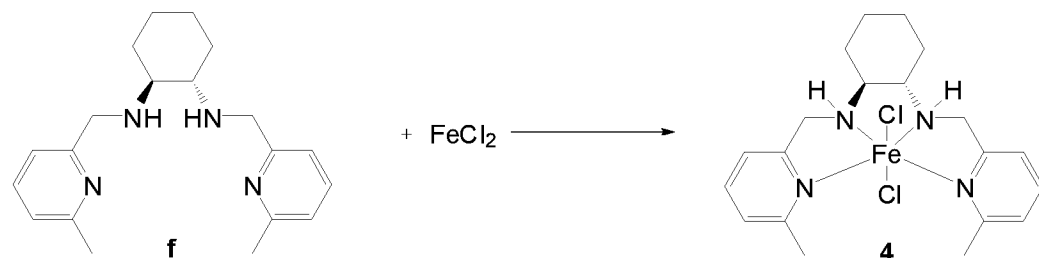
Ausbeute: 0,2 g braune Kristalle (0,48 mmol, 28 %).

15 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: NMR-Spektren waren aufgrund des Paramagnetismus des Fe(II) nicht möglich.

FT-IR (cm^{-1}): 3214.20, 2929.09, 2860.25, 1597.04, 1449.51, 1372.92, 1318.63, 1257.49, 1170.28, 1125.22, 1086.42, 1049.26, 948.86, 815.52, 729.57, 680.08, 657.11.

FAB-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{FeN}_4$: 557,14

20 Beispiel 4 $\text{FeCl}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4)$



25 Zu einer Lösung von 0,15 g Ligand f (0,46 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL CH_2Cl_2 wurden 0,6 g FeCl_2 (5,00 mmol, 10.0 equiv.) zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren wurde die braunrote Lösung unter Schutzgas filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

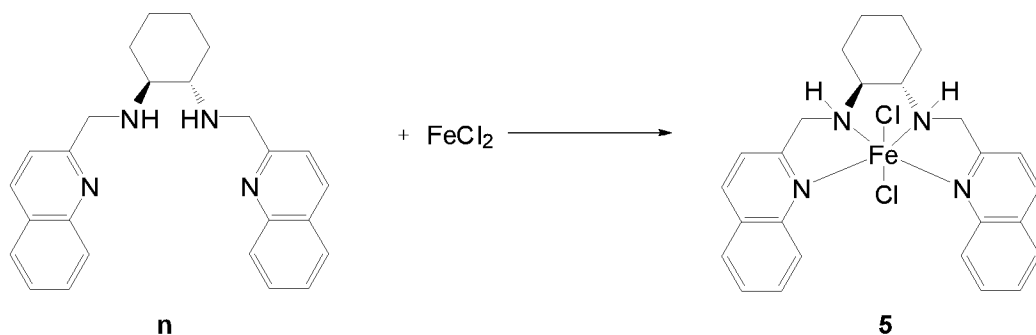
Ausbeute: 0,2 g rotbraune Kristalle (0,29 mmol, 63 %).

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: NMR-Spektren waren aufgrund des Paramagnetismus des Fe(II) nicht möglich.

FT-IR (cm^{-1}): 2922.38, 2853.05, 1605.54, 1576.40, 1462.57, 1377.08, 1260.09, 1166.03, 1090.34, 1012.87, 791.11, 661.94.

30 FAB-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$: 449,20.

Vergleichsbeispiel 5 $\text{FeCl}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4)$



- 5 Zu einer Lösung von 0,25 g Ligand n (hergestellt nach Eur. J. Inorg. Chem, 2011, S. 336- 343) (0,63 mmol, 1.0 equiv.) in 30 ml CH₂Cl₂ wurden 0,4 g FeCl₂ (1,26 mmol, 5.0 equiv.) zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren wurde die rote Lösung unter Schutzgas filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

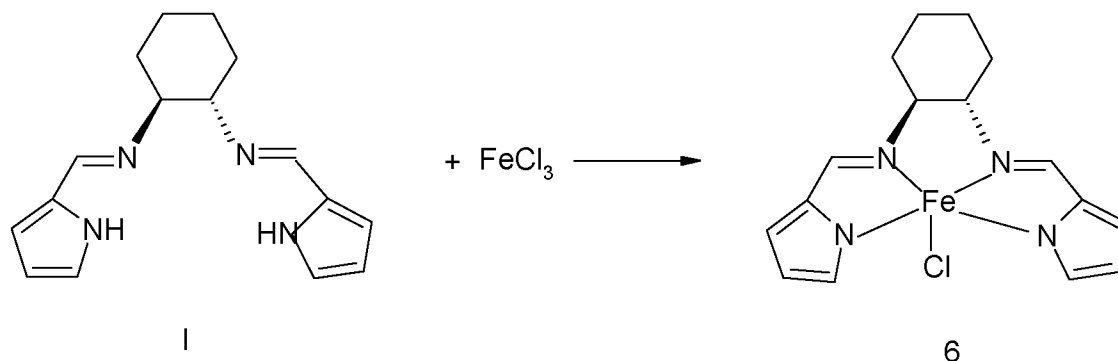
Ausbeute: 0,2 g dunkelbraune Kristalle (0,38 mmol, 61%).

- 10 ¹H/¹³C-NMR: NMR-Spektren waren aufgrund des Paramagnetismus des Fe(II) nicht möglich. FT-IR (cm⁻¹): 2922.35, 2852.02, 2360.92, 2339.01, 1599.03, 1509.32, 1432.09, 1377.41, 1303.07, 1261.54, 1208.41, 1143.96, 1094.17, 1022.15, 958.52, 870.36, 826.97, 781.21, 748.55.

FAB-MS (m/z) berechnet für C₂₆H₂₆Cl₂FeN₄: 521,26

15

Beispiel 6 FeCl(C₁₆H₁₁N₄)



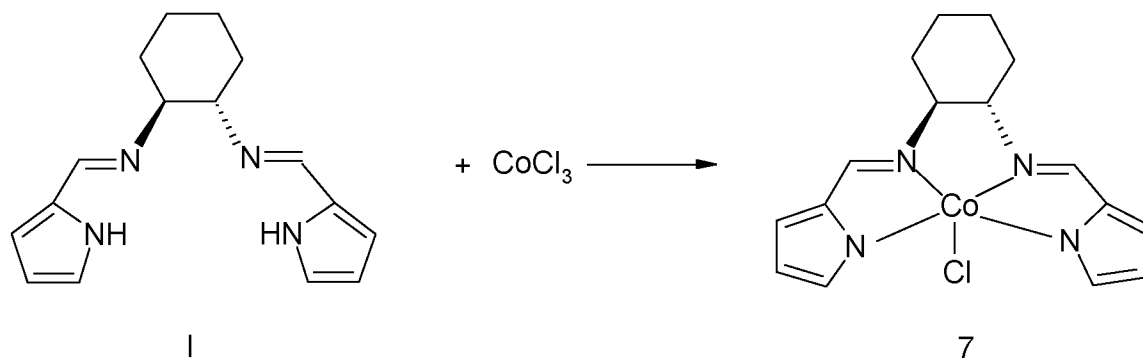
- 20 Zu einer Lösung von 0,1 g Ligand I) (0,38 mmol, 1.0 equiv.) in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 0,062 g FeCl₃ (0,38 mmol, 1 equiv.) zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren wurde die dunkelblaue Lösung unter Schutzgas filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 0,052 g hellbraune Kristalle (0,014 mmol, 50%).

¹H/¹³C-NMR: NMR-Spektren waren aufgrund des Paramagnetismus des Fe(III) nicht möglich.

- 25 Beispiel 7 CoCl(C₁₆H₁₁N₄)

13



Zu einer Lösung von 0,1 g Ligand I (0,38 mmol, 1.0 equiv.) in 10 ml trockenem MeOH wurden 0,067 g CoCl₃ (0,38 mmol, 1 equiv.) zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren veränderte die dunkelblaue Lösung die Farbe ins rötliche und wurde unter Schutzgas filtriert und das Lösungsmittel entfernt. 0,033 g LiCl (0,76 mmol, 42,83 g/mol) wurden zugegeben und die Mischung zwei Tage in Luftatmosphäre gerührt.

Ausbeute: 0,049 g dunkelblaue Kristalle (0,014 mmol, 50%).

10 Verfahrensbeispiele

Polymerisation

In einen ausgeheizten mit Schutzgas gefluteten 100 mL Autoklaven mit magnetischem Rührwerk wurden ca. 10-40 mg des Eisenkatalysators vorgelegt. Es wurde die entsprechende Menge an Propylenoxid (1-20 mL) zugegeben, was einem Propylenoxid (PO)/Katalysator Verhältnissen von 1:100 bis 1:1000 entspricht. Anschließend wurde CO₂ aufgepresst (Drücke von 15-21 bar). Der Reaktor wurde auf 80-100°C aufgeheizt und zwischen 30 min und 24 Stunden bei der Temperatur belassen (Variation der Reaktionszeit).

Es war generell möglich während der Polymerisationszeit bei Druckabfall wieder auf den entsprechenden Ausgangsdruck aufzupressen.

Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die Aufarbeitung erfolgte gemäß WO 03/029325. Der Reaktor wurde belüftet und der Reaktorinhalt wurde z. B. in Methanol, das mit 5 mL konz. Salzsäure (37 Gew.-%) angesäuert war, eingegossen. Es fiel ein Polymer aus, das abfiltriert und über Nacht bei 60°C – 80°C im Vakuum getrocknet wurde.

Eine weitere Möglichkeit der Polymeraufarbeitung ist folgende: Das Polymer wird mit zum Beispiel Dichlormethan, Aceton oder Ethylacetat quantitativ aus dem Reaktor herausgewaschen und anschließend das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt getrocknet.

Verfahrensbeispiel 1:

In einen ausgeheizten, mit Schutzgas gefluteten 100 mL Autoklaven mit magnetischem Rührwerk wurden 30 mg des Eisenkatalysators 2 vorgelegt. Es wurden 5 ml Propylenoxid (PO) zu-

gegeben, was einem PO/Katalysator-Verhältnis von 1:1000 entsprach. Anschließend wurden 20 bar CO₂ aufgepresst. Der Reaktor wurde auf 80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei der Temperatur belassen. Nach 2 Stunden wurde der Reaktor auf ca. 0°C gekühlt, belüftet und die Reaktionsmischung entnommen. Es wurden 0,128 g cyclisches Carbonat erhalten, was einer turn-over frequency (TOF) von 22 h⁻¹ entsprach.

Verfahrensbeispiel 2:

In einen ausgeheizten, mit Schutzgas gefluteten 100 mL Autoklaven mit magnetischem Rührwerk wurden 30 mg des Eisenkatalysators 1 und 23 mg Tetrabutylammoniumbromid TBAB als Kokatalysator vorgelegt, was einem Katalysator/Kokatalysator-Verhältnis von 1:2 entsprach. Es wurden 5 ml Propylenoxid zugegeben, was einem PO/Katalysator-Verhältnis von 1:1000 entsprach. Anschließend wurden 20 bar CO₂ aufgepresst. Der Reaktor wurde auf 80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei der Temperatur belassen. Nach 2 Stunden wurde der Reaktor auf ca. 0°C gekühlt, belüftet und die Reaktionsmischung entnommen. Es wurden 5,742 g cyclisches Carbonat erhalten, was einer turn-over frequency (TOF) von 394 h⁻¹ entsprach.

Verfahrensbeispiel 3:

In einen ausgeheizten, mit Schutzgas gefluteten 100 mL Autoklaven mit magnetischem Rührwerk wurden 26 mg des Eisenkatalysators 1 und 8 mg TBAB als Kokatalysator vorgelegt. Es wurden 1,5 ml Cyclohexenoxid (CHO) zugegeben, was einem CHO/Katalysator-Verhältnis von 1:400 entsprach. Anschließend wurden 20 bar CO₂ aufgepresst. Der Reaktor wurde auf 80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei der Temperatur belassen. Nach 2 Stunden wurde der Reaktor auf ca. 0°C gekühlt, belüftet und die Reaktionsmischung entnommen. Es wurden 0,237 g Produkt mit ca. 50 % Polycyclohexencarbonat-Anteil erhalten, was einer turn-over frequency (TOF) von 14 h⁻¹ entsprach.

Verfahrensbeispiel 4:

In einen ausgeheizten, mit Schutzgas gefluteten 100 mL Autoklaven mit magnetischem Rührwerk wurden 16 mg des Eisenkatalysators 3 und 4,7 mg TBAB als Kokatalysator vorgelegt. Es wurden 1,2 ml Cyclohexenoxid zugegeben, was einem CHO/Katalysator-Verhältnis von 1:400 entsprach. Anschließend wurden 20 bar CO₂ aufgepresst. Der Reaktor wurde auf 80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei der Temperatur belassen. Nach 2 Stunden wurde der Reaktor auf ca. 0°C gekühlt, belüftet und die Reaktionsmischung entnommen. Es wurden 0,053 g Produkt mit ca. 50 % Polycyclohexencarbonat-Anteil erhalten, was einer turn-over frequency (TOF) von 8 h⁻¹ entsprach.

Die Zusammenfassung weiterer Experimente kann aus folgender Tabelle entnommen werden. Alle Experimente wurden wie in den Verfahrensbeispielen 1 bis 4 beschrieben durchgeführt.

Experimente mit Propylenoxid:

Kat	TBAB	PO/kat	TOF (h ⁻¹)	cPC (%)	PPC (%)	PPO (%)
1	1:1	1000	394	100	0	0

15

2	/	1000	22	100	0	0
2	1:2	1000	191	100	0	0
3	1:2	1000	106	100	0	0
4	1:2	1000	163	95	0	5
Vgl.-5	1:1	100	382	100	0	0
6	1:2	400	13	100	0	0

Experimente mit Cyclohexenoxid:

Kat	TBAB	CHO/kat	TOF (h ⁻¹)	cCHC (%)	PCHC (%)	PCHO (%)
1	1:2	400	14	0	50	50
3	1:2	400	8	0	50	50
Vgl.-5	/	1000	4	0	18	18

cPC: cyclisches Propylencarbonat

5 PPC: Polypropylencarbonat

PPO: Polypropylenoxid

cCHC: cyclisches Cyclohexencarbonat

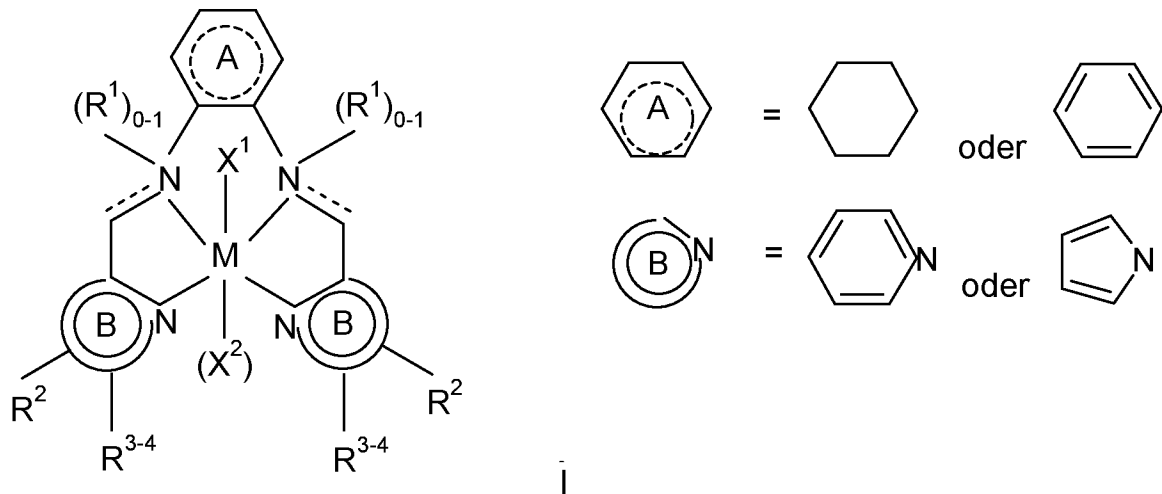
PCHC: Polycyclohexencarbonat

PCHO: Polycyclohexenoxid

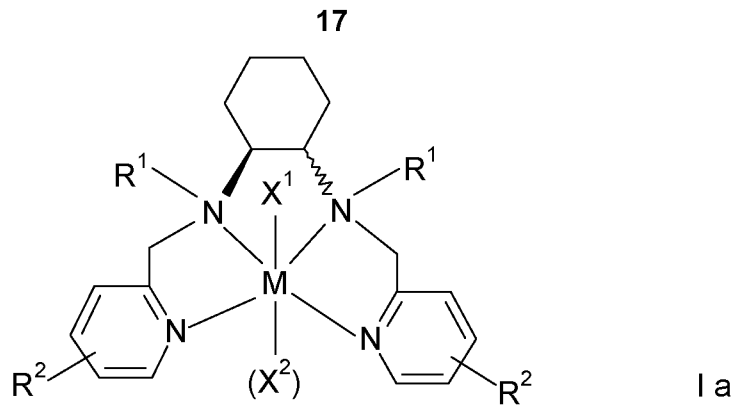
10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und/oder Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren der Formel I,



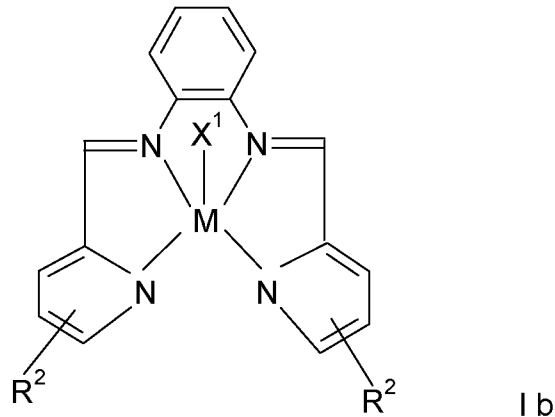
- wobei
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, NR'₄-(CH₂)₂₋₆ – wobei R' C₁-C₆-Alkyl bedeutet;
- R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano;
- R³, R⁴ jeweils Wasserstoff oder zusammen eine Butadienylen-Gruppierung, die den Substituenten R⁵ trägt;
- R⁵ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano;
- M Zn(II), Mg(II), Cr(II), Cr(III), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
- X¹, X² OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ oder Halogen bedeutet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R¹ des Katalysators Wasserstoff oder NR'₄-(CH₂)₂₋₆ – und R' C₁-C₆-Alkyl bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R² des Katalysators Methyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Trifluormethoxy oder Cyano bedeutet.
4. Katalysator der Formel Ia,



wobei

- 5
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, NR'₄-(CH₂)₂-₆ – wobei R' C₁-C₆-Alkyl bedeutet;
- R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano;
- 10 M Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
- X¹, X² OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ oder Halogen bedeutet.

5. Katalysator der Formel Ib,



15

wobei

- R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Amino, Nitro, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano;
- 20 M Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) oder Fe(III); und
- X¹ OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂C₇H₇ oder Halogen bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung von Polycyclohexylencarbonaten durch Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren gemäß Anspruch 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/18 C08G64/34
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C08G

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MIQUEL COSTAS ET AL: "Modeling Rieske Dioxygenases: The First Example of Iron-Catalyzed Asymmetric cis-Dihydroxylation of Olefins", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 123, no. 27, 1 July 2001 (2001-07-01), pages 6722-6723, XP055027617, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja015601k compound 2 ----- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

22 May 2012

Date of mailing of the international search report

27/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Klaes, Daphne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/056412

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	COSTAS M ET AL: "Ligand topology tuning of non-heme iron-catalyzed hydrocarbon oxidations", JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, ELSEVIER INC, US, vol. 96, no. 1, 15 July 2003 (2003-07-15), page 120, XP026267505, ISSN: 0162-0134, DOI: 10.1016/S0162-0134(03)80596-2 [retrieved on 2003-07-15] Abbildung -----	4
X	RUBÉN MAS-BALLESTÉ ET AL: "Ligand Topology Effects on Olefin Oxidations by Bio-Inspired [FeII(N2Py2)] Catalysts", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, vol. 12, no. 28, 25 September 2006 (2006-09-25), pages 7489-7500, XP055027616, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.200600453 compound 2 -----	4
X	KOOISTRA T M ET AL: "COBALT CHLORIDE COMPLEXES OF N3 AND N4 DONOR LIGANDS", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, no. 4, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 648-655, XP001197374, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/EJIC.200390090 compounds 5,6 -----	4
A	JOACHIM E. DENGLER ET AL: "A One-Component Iron Catalyst for Cyclic Propylene Carbonate Synthesis", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, vol. 2011, no. 3, 14 December 2010 (2010-12-14), pages 336-343, XP055027619, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.201000861 cited in the application Schemata 1, 4 -----	1-6
A	US 6 870 004 B1 (NGUYEN SONBINH T [US] ET AL) 22 March 2005 (2005-03-22) figures 8-24 ----- -/--	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056412

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN J M ET AL: "Spectroscopic and theoretical studies on axial coordination of bis(pyrrol-2-ylmethyleamine)phenyl complexes", SPECTROCHIMICA ACTA. PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 71, no. 1, 1 November 2008 (2008-11-01), pages 191-198, XP024100927, ISSN: 1386-1425, DOI: 10.1016/J.SAA.2007.12.007 [retrieved on 2007-12-23] Schema 1 -----	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/056412

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

4-6 (in full) ; 1-3 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 4-6 (in full); 1-3 (in part)

Method for preparing carbonates by reacting propylene oxide, ethylene oxide, styrene oxide and/or cyclohexene oxide with carbon dioxide in the presence of one or more catalysts of formula (I), where R3 and R4 are each hydrogen, catalysts of formula (Ia) and (Ib) and a method for preparing polycyclohexylene carbonates by reacting cyclohexene oxide with carbon dioxide in the presence of one or more catalysts of formula (Ia).

2. Claims 1-3 (in part)

Method for preparing carbonates by reacting propylene oxide, ethylene oxide, styrene oxide and/or cyclohexene oxide with carbon dioxide in the presence of one or more catalysts of formula (I), where R3 and R4 together are a butadienylene moiety which bears the substituent R5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6870004	B1	22-03-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J31/18 C08G64/34
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C08G

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MIQUEL COSTAS ET AL: "Modeling Rieske Dioxygenases: The First Example of Iron-Catalyzed Asymmetric cis-Dihydroxylation of Olefins", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 123, Nr. 27, 1. Juli 2001 (2001-07-01), Seiten 6722-6723, XP055027617, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja015601k Verbindung 2 ----- -/-	4



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

22. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, Daphne

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	COSTAS M ET AL: "Ligand topology tuning of non-heme iron-catalyzed hydrocarbon oxidations", JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, ELSEVIER INC, US, Bd. 96, Nr. 1, 15. Juli 2003 (2003-07-15), Seite 120, XP026267505, ISSN: 0162-0134, DOI: 10.1016/S0162-0134(03)80596-2 [gefunden am 2003-07-15] Abbildung -----	4
X	RUBÉN MAS-BALLESTÉ ET AL: "Ligand Topology Effects on Olefin Oxidations by Bio-Inspired [FeII(N2Py2)] Catalysts", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 12, Nr. 28, 25. September 2006 (2006-09-25), Seiten 7489-7500, XP055027616, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.200600453 Verbindung 2 -----	4
X	KOOISTRA T M ET AL: "COBALT CHLORIDE COMPLEXES OF N3 AND N4 DONOR LIGANDS", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Nr. 4, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 648-655, XP001197374, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/EJIC.200390090 Verbindungen 5,6 -----	4
A	JOACHIM E. DENGLER ET AL: "A One-Component Iron Catalyst for Cyclic Propylene Carbonate Synthesis", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 2011, Nr. 3, 14. Dezember 2010 (2010-12-14), Seiten 336-343, XP055027619, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.201000861 in der Anmeldung erwähnt Schemata 1, 4 -----	1-6
A	US 6 870 004 B1 (NGUYEN SONBINH T [US] ET AL) 22. März 2005 (2005-03-22) Abbildungen 8-24 ----- -/--	1-6

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEN J M ET AL: "Spectroscopic and theoretical studies on axial coordination of bis(pyrrol-2-ylmethyleamine)phenyl complexes", SPECTROCHIMICA ACTA. PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 71, Nr. 1, 1. November 2008 (2008-11-01), Seiten 191-198, XP024100927, ISSN: 1386-1425, DOI: 10.1016/J.SAA.2007.12.007 [gefunden am 2007-12-23] Schema 1 -----	5

Feld Nr. II 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 internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
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

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 Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren 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 zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren 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 Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
4-6(vollständig); 1-3(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 4-6(vollständig); 1-3(teilweise)

Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und/oder Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren der Formel (I), wobei R3 und R4 jeweils Wasserstoff sind, Katalysatoren der Formel (Ia) und (Ib) und ein Verfahren zur Herstellung von Polycyclohexylencarbonaten durch Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren der Formel (Ia).

2. Ansprüche: 1-3(teilweise)

Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Propylenoxid, Ethylenoxid, Styroloxid und/oder Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren der Formel (I), wobei R3 und R4 zusammen eine Butadienyl-Gruppierung bilden, die einen Substituenten R5 trägt.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2012/056412

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)