

(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  
2. Februar 2012 (02.02.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/013606 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B01J 31/02* (2006.01) *C07C 68/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/062679
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
22. Juli 2011 (22.07.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2010 036 631.5 26. Juli 2010 (26.07.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG [DE/DE]; Biegenstraße 10, 35032 Marburg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SUNDERMEYER, Joerg [DE/DE]; Auf der Hoehe 22, 35041 Marburg (DE). WASSERSCHIED, Peter [DE/DE]; Humboldtstrasse 15, 91054 Erlangen (DE). STRICKER, Marion [DE/DE]; Wehracker 8, 35041 Marburg (DE). MELCHER, Bertold U. [DE/DE]; Richterstr. 56, 91052 Erlangen (DE).
- (74) **Anwalt:** BUCHHOLD, Jürgen; Olbricht Buchhold Keulertz & Partner, Schumannstraße 34b, 60325 Frankfurt (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, RO, RS, RU, 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.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING DIALKYL CARBONATES, COPPER-CONTAINING CATALYST AND USE OF A COPPER-CONTAINING CATALYST

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIALKYL-CARBONATEN, KUPFER-HALTIGER KATALYSATOR UND VERWENDUNG EINES KUPFER-HALTIGEN KATALYSATORS

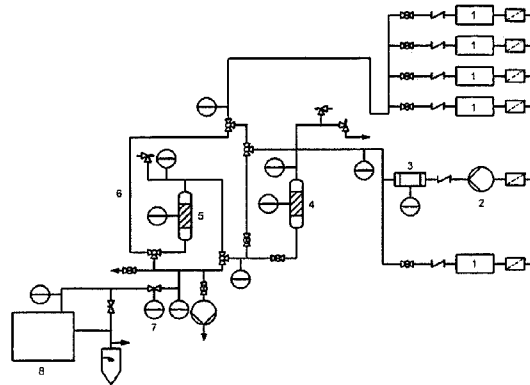


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a dialkyl carbonate, in which an alkanol is reacted with carbon monoxide and oxygen in the presence of a copper-containing catalyst which is supported on a solid phase substrate, wherein according to the invention the catalyst is present on the solid phase substrate under method conditions in a liquid catalyst phase, and the catalyst comprises at least one copper-containing complex compound. Moreover, the copper-containing catalyst is supported on a solid phase substrate and is present in a catalyst phase which has a melting point of less than 120°C. A copper-containing complex compound belonging to the catalyst comprises at least one nitrogen(III) compound as an *N*-donor ligand and/or a quaternized nitrogen(III) compound as an organic cation. The nitrogen(III) compound is selected from the group of *N*-alkylimidazoles, *N,N*-dialkylamino pyridines, *N*-alkylpyrazoles or *N* alkyl-penta-organoguanidines. The invention further relates to the use of a catalyst in an oxidative carbonylation.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/013606 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Ein Verfahren zur Herstellung eines Dialkylcarbonats, bei welchem ein Alkanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff in Anwesenheit eines Kupfer-haltigen Katalysators, der auf einem Festphasenträger geträgert ist, umgesetzt wird, sieht erfindungsgemäß vor, dass der Katalysator auf dem Festphasenträger unter Verfahrensbedingungen in einer flüssigen Katalysatorphase vorliegt, und dass der Katalysator wenigstens eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst. Zudem ist der Kupfer-haltige Katalysator, auf einem Festphasenträger geträgert, und liegt in einer Katalysatorphase vor, die einen Schmelzpunkt kleiner 120°C aufweist. Eine zum Katalysator gehörende Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst mindestens eine Stickstoff(III)-Verbindung als AADonorligand und/oder eine quarternisierte Stickstoff(III)-Verbindung als organisches Kation. Dabei ist die Stickstoff(III)-Verbindung ausgewählt aus der Gruppe von A/-Alkylimidazolen, A,A/-Dialkylaminopyridinen, N-Alkylpyrazolen oder AAAlkylpenta-organoguanidinen. Die Verwendung eines Katalysators bei einer oxidativen Carbonylierung ist zudem Gegenstand der Erfindung.

5

10

15

---

20 Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten, Kupfer-haltiger Katalysator  
und Verwendung eines Kupfer-haltigen Katalysators

---

25 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten, ei-  
nen Kupfer-haltigen Katalysator und die Verwendung eines erfindungsgemäßen  
Kupfer-haltigen Katalysators.

30 Dialkylcarbonate sind großtechnisch wichtige Verbindungen, die in verschiede-  
nen Bereichen Anwendung finden. Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse,  
wie z.B. Dimethylcarbonat, sind Zwischenprodukte mit geringer Toxizität, die  
giftige Zwischenprodukte, wie Phosgen oder Dimethylsulfat, bei vielen Reaktio-  
nen ersetzen können. Vorteilhaft ist ebenfalls, dass sie nicht korrosiv sind und

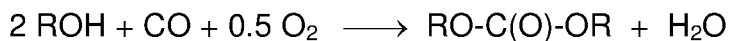
bei ihrer Verwendung zudem keine umweltschädlichen Nebenprodukte entstehen. Aufgrund dieser Eigenschaften sind Dialkylcarbonate in der chemischen Industrie für eine Vielzahl von Synthesen von großer Bedeutung. Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und  
 5 somit umweltproblematische Bleiverbindungen ersetzen. Zudem kann es als ungiftiges und biologisch abbaubares Lösungsmittel verwendet werden.

Aufgrund der vielfältigen Anwendbarkeit der Dialkylcarbonate besteht ein großes Interesse an effizienten Herstellungsverfahren für diese Verbindungen.

10

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff in der Gegenwart von Cu-Salzen nach folgender Umsatzgleichung bekannt:

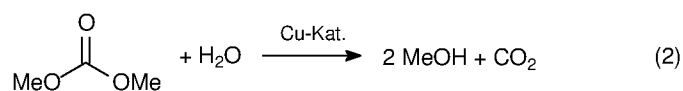
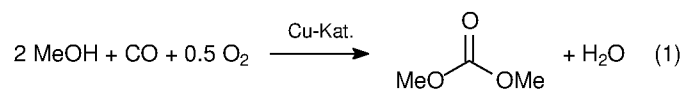
15



20

Problematisch bei derartigen oxidativen Carbonylierungsreaktionen, die üblicherweise  $\text{CuCl}_2$  und basische Kupfer(II)-halogenide verwenden, ist jedoch zum einen, dass die Cu-Salze aufgrund ihrer Eigenschaft als Lewis-Säure, wie nachfolgend am Beispiel der Umsetzung von Methanol zu Dimethylcarbonat (DMC) dargestellt, nicht nur die Bildung (1) des Dialkylcarbonats katalysieren, sondern auch dessen Hydrolyse (2) zu dem entsprechenden Alkohol und Kohlendioxid. Die Hydrolyse kann hierbei auch auf der Stufe eines katalytischen Intermediates der Kupferkomplexe stattfinden.

25



Nachteilig ist weiterhin, dass die Katalysatoren zur Korrosion des Reaktors führen und dass der Katalysator durch Wasser, das bei der Reaktion als Nebenprodukt entsteht, deaktiviert wird.

- 5 Die ursprünglich unter dem Begriff ENICHEM-Verfahren zusammengefassten Methoden der oxidativen Methanol-Carbonylierung sind in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, *J. Mol. Cat. A* **2010**, 317, 1].
- 10 Die Firma BAYER beschreibt ein Verfahren, bei dem eine hydrophile eutektische anorganische Salzschnmelze aus KCl und CuCl als katalytisches Lösungsmittel eingesetzt wird [Z. Kricsfalussy, H. Waldmann, H.-J. Traenckner (BAYER), EP 0 636 601 A1, **1995** sowie Z. Kricsfalussy, H. Waldmann, H.-J. Traenckner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 865.]. Bei dem Verfahren wird das
- 15 katalytische Lösungsmittel (KCl/CuCl-Schnmelze) in einem Reaktorbehälter vorgelegt. Die Edukte werden über einen Begasungsrührer als Gas zugeführt. Das eigentliche Reaktionsprodukt Dimethylcarbonat bildet mit dem als Nebenprodukt entstehenden Wasser ein azeotropes Gemisch, welches aus dem Reaktorbehälter herausdestilliert wird. Auf diese Weise kann das Wasser zumindest
- 20 teilweise abgetrennt und eine Deaktivierung des Katalysators durch Wasser eingeschränkt werden.

Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das Reaktionswasser durch die Destillation als Azeotrop mit DMC nicht vollständig abgetrennt werden kann und

25 sich daher mit zunehmender Reaktionsdauer in der hydrophilen Salzschnmelze anreichert. Um dem entgegenzuwirken, wird der Wassergehalt in der Salzschnmelze auf einen als vorteilhaft angesehenen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.% gebracht. Dies ist jedoch erst bei hohen Temperaturen von 120 – 300 °C möglich. Diese Bedingungen führen jedoch zur Hydrolyse von DMC zu

30 CO<sub>2</sub> und damit zu einer schlechten CO-Selektivität bzw. zu einer schlechten Ausbeute an DMC.

Weiterhin wird bei den hohen Reaktionstemperaturen die Bildung von Nebenprodukten wie Methylchlorid und Dimethoxymethan beobachtet. Die Bildung dieser Nebenprodukte wirkt sich negativ auf die Atomökonomie des Verfahrens aus und führt zudem zu einem erhöhten Gefahrenpotential. Beispielsweise ist  
5 Methylchlorid hochentzündlich und gesundheitsschädlich. Es steht zudem im Verdacht, krebserregendes Potential zu besitzen. Die hohe Reaktionstemperatur, die bei diesem Verfahren notwendig ist, ist daher äußerst unvorteilhaft.

Desweiteren muss aufgrund der Verfahrensbedingungen ein hochtemperaturbeständig geschmierter, druckfest gelagerter und abgedichteter Autoklaven-Begasungsrührer verwendet werden. Die Technologie eines solchen Autoklaven-Begasungsrührers ist teuer und störungsanfällig. Nachteilig bei der Verwendung eines solchen Autoklaven-Begasungsrührers sind zudem die hohen Energieverluste durch den mechanischen Energieeintrag und die Reibungsverluste.  
10  
15

US 005387708 A beschreibt einen typisch heterogenen Prozess der oxidativen Carbonylierung von Methanol in der Gasphase [D. C. Molzahn, M. E. Jones, G. E. Hartwell, J. Puga, (DOW CHEMICAL), 1995]. Die Katalysatoren bestehen  
20 aus (a) einem Kupferhalogenid, Kupferoxyhalogenid oder Kupfercarboxylat-halogenid, (b) einem quaternären Ammoniumsalz und (c) einem festen Trägermaterial  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Zeolithe Y. Die Trägerung der Salze findet in verschiedenen Stufen teilweise bei Temperaturen zwischen 400 - 700 °C statt. Es wird davon ausgegangen, dass salzartige Verbindungen des Typs  
25  $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]_x [\text{Cu}_y\text{X}_z]$  auf der Oberfläche des Trägers als Feststoff deponiert sind. Aufgrund der hohen Temperatur ist die Herstellung derartiger Katalysatoren verhältnismäßig kostenintensiv.

Besonderes Kennzeichen des genannten Verfahrens ist die Durchführung einer  
30 heterogenen Gas-Feststoff-Reaktion, bei der sich die Edukte und Produkte in der Gasphase befinden, während der Katalysator in der Festphase vorliegt. Der Vorteil der heterogenen Prozessführung liegt insbesondere darin, dass sich der

Katalysator und das als Nebenprodukt gebildete Wasser nicht in der gleichen Phase befinden. Durch diese Ausgestaltung kann die Deaktivierung des Katalysators durch das Wasser eingeschränkt werden. Vorteilhaft bei Verwendung eines Zwei-Phasen-Systems ist zudem die erleichterte Produktabtrennung.

5

Ein gravierender Nachteil ist jedoch, dass eine Diffusion der Reaktionspartner zueinander und insbesondere zu aktiven Zentren innerhalb der festen Katalysatorphase aufgrund physikalischer Gesetzmäßigkeiten stark begrenzt ist. Auch besteht nur eine begrenzte Löslichkeit der Edukte in der festen Katalysatorphase. Von den insgesamt, in der festen Katalysatorphase vorhandenen, aktiven Reaktionsstellen des Katalysators sind folglich nur diejenigen effizient nutzbar, die auf der Katalysator-Oberfläche angeordnet sind. Dies schmälert den Umsatz.

15 Nachteilig ist weiterhin, dass bei dem genannten Verfahren einer schleichenden Deaktivierung des festen Katalysators mit einer Reaktivierung der katalytischen Zentren durch Organohalogenverbindungen begegnet werden muss. Dies verkompliziert den Prozess und führt zu einer Erhöhung der Kosten.

20 Eine Publikation über Ligandeneffekte auf die Selektivität der Kupferkatalysierten aeroben oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat (DMC) [V. Raab, M. Merz, J. Sundermeyer, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *175*, 51.] beschreibt die Wirkung von *N*-Donorliganden auf die Selektivität neutraler Komplexverbindungen. So ist bekannt, dass 1-Methylimidazol-, 4-Dimethylaminopyridin- und Pentaorganoguanidin-Liganden die Sauerstoffaufnahme des Kupfers und die Selektivität und Produktivität neutraler Kupferkomplex-Katalysatoren vorteilhaft beeinflussen.

30 Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es homogenkatalytisch in einer Methanol-Lösung durchgeführt wird. Es kommt zu einer unvorteilhaften Anreicherung des Nebenproduktes Wasser in der Katalysatorphase, die, wie auch die Produktphase, eine methanolhaltige hydrophile Phase ist.

Die Wasseranreicherung in der hydrophilen Katalysatorphase führt nach dem obengenannten mit zunehmender Reaktionszeit zu schlechter werdender CO- und Produkt-Selektivität und damit zu einer geringen Ausbeute. Hinzu kommt,  
5 dass die Abtrennung von Produkt und Katalysator bei homogenen Verfahren äußerst aufwendig und kostenintensiv ist. Aufgrund der Toxizität und der Brennbarkeit von Methanol ist das Verfahren mit einem relativ hohen Gefahrenpotential verbunden und bedarf daher besonderer Sicherheitsmaßnahmen. Der Einsatz des Lösungsmittels ist deshalb auch mit einem Kostenaufwand verbunden.

10

Aufgabe der Erfindung ist es daher, diese und weitere Nachteile im Stand der Technik zu überwinden und ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile bekannter Verfahren überwindet und eine möglichst hohe Dialkylcarbonat-  
15 Ausbeute liefert. Das Verfahren soll ein möglichst geringes Gefahrenpotential aufweisen und zudem eine einfache und rasche Abtrennung des Reaktionsprodukts vom Katalysator ermöglichen. Darüber hinaus soll das Verfahren einfach durchzuführen und kostengünstig in der Anwendung sein.

20 Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung einen Kupfer-haltigen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der mit einfachen Mitteln kostengünstig herstellbar und in einem Reaktionsgemisch möglichst leicht von anderen Bestandteilen abtrennbar ist. Die Katalysatoren sollen zudem auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels hohe Umsatzraten ermöglichen.

25

Hauptmerkmale der Erfindung sind jeweils im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1, sowie in Anspruch 12 und 17 angegeben. Ausgestaltungen sind Gegenstand der jeweiligen Unteransprüche.

Bei einem Verfahren zur Herstellung eines Dialkylcarbonats, bei welchem ein Alkanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff in Anwesenheit eines Kupferhaltigen Katalysators, der auf einem Festphasenträger geträgert ist, umgesetzt wird, sieht die Erfindung vor, dass der Katalysator auf dem Festphasenträger  
5 unter Verfahrensbedingungen in einer flüssigen Katalysatorphase vorliegt, und dass der Katalysator wenigstens eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst.

Auf Festphasen geträgerte Katalysatoren können besonders leicht von weiteren  
10 Bestandteilen eines Reaktionsgemisches abgetrennt werden. Durch die leichte Abtrennbarkeit entfallen insbesondere bei der Produktgewinnung zusätzliche Reinigungsschritte wie Extraktion oder Chromatographie. Folglich können mit Hilfe der Trägerung sowohl der Zeitaufwand als auch der bei dem Verfahren erforderliche Materialeinsatz deutlich reduziert werden.

15 Durch das Aufbringen des Kupfer-haltigen Katalysators auf einen porösen Träger wird die Oberfläche der Katalysatorphase und damit die bei der Reaktion zur Verfügung stehende Austauschfläche zwischen der Katalysatorphase und den Edukten und Produkten signifikant erhöht. Auf diese Weise können bei dem  
20 Verfahren mit einem einfachen Mittel sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und somit hohe Umsätze erzielt werden.

Bei der Verwendung von Katalysatoren, die keine derart große Oberfläche aufweisen müssen für gewöhnlich Reaktoren verwendet werden, die kostenaufwendige und störanfällige Rührreinrichtungen besitzen. Dies kann durch das  
25 erfindungsgemäße Verfahren vermieden werden.

Des Weiteren kann der geträgerte Katalysator in einen Festbettreaktor eingebracht und beispielsweise in einem kontinuierlichen Verfahren eingesetzt werden. Auf diese Weise können bei dem Verfahren die bekannten Vorteile einer  
30 kontinuierlichen Reaktionsführung wie z.B. verbesserte Reaktionskontrolle,

kleineres Reaktionsvolumen, geringer Platzbedarf des Reaktors usw. genutzt werden.

5 Durch das verhältnismäßige geringe Volumen des auf dem Festphasenträger geträgerten Katalysators können auch die Korrosionsprobleme verringert werden, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die Kosten des Verfahrens auswirkt.

10 Als Trägermaterialien eignen sich besonders poröse anorganische und organische Substanzen. Als anorganische Träger kommen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zeolithe und Kohlenstoff in Frage. Als organische Trägermaterialien eignen sich Polymere, wie z. B. Polystyrol. Eine Übersicht über Trägermaterialien und deren Anwendungen bieten Dioos *et al.* und Leadbeater *et al.* (B. M. L. Dioos, I. F. L. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, , 1413; N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, , 3217.).

15

Mit Hilfe der flüssigen Katalysatorphase kann in mehrphasigen Systemen in vorteilhafter Weise ein Mittel bereitgestellt werden, welches das Austragen des Wassers von der Katalysatorphase in eine Edukt/Produkt-Phase zusätzlich fördert. Dazu kann z.B. die Polarität der Katalysatorphase derart gestaltet werden, 20 dass ein hydrophober Charakter resultiert, aufgrund dessen das Austragen des Wassers forciert wird. So können beispielsweise der Kupfer-haltige Katalysator, oder ein in der flüssigen Katalysatorphase enthaltenes Additiv, einen hydrophoben bzw. lipophilen Charakter aufweisen. Durch die flüssige Katalysatorphase kann folglich mit einem vergleichsweise einfachen Mittel sichergestellt werden, 25 dass das erfindungsgemäße Verfahren auch bei langen Laufzeiten einen hohen Umsatz liefert. Durch die Polarität kann in mehrphasigen kontinuierlichen Systemen zudem die Querlöslichkeit beeinflusst werden.

30 Die Tatsache, dass bei dem Verfahren ein Kupfer-haltiger Katalysator verwendet wird, der in einer flüssigen Katalysatorphase vorliegt, schafft zudem eine wichtige Voraussetzung dafür, dass bei dem Verfahren hohe Diffusionsraten zwischen der Katalysatorphase und den Edukten und Produkten erreicht wer-

den können. Auf diese Weise können die Edukte leicht in die flüssige Katalysatorphase diffundieren und dort rasch mit Hilfe des Katalysators umgesetzt werden, so dass bei dem Verfahren hohe Umsatzraten erreicht werden können.

- 5 Durch das Vorhandensein einer flüssigen Katalysatorphase auf einem Festphasenträger kann zudem ermöglicht werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren auch in einem 3-Phasensystem mit einer gasförmigen Edukt/Produkt-Phase durchgeführt werden kann. Es ist auch deshalb besonders vorteilhaft, da bei einer geeigneten Wahl der Verfahrensbedingungen auch das als Nebenprodukt
- 10 entstehende Wasser gasförmig ist. Auf diese Weise kann es leicht aus der Katalysatorphase ausgetragen werden, so dass eine Deaktivierung des Katalysators und eine damit verbundene Verringerung des Umsatzes wirksam vermieden werden kann.
- 15 Von großer Bedeutung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist zudem, dass der Katalysator eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst. Eine Koordinationsverbindung im Sinne der Erfindung schließt sowohl Neutralkomplexe als auch die Salze kationischer und anionischer Komplexe ein. Kupfer-haltige Koordinationsverbindungen haben sich als z.T. sehr effiziente Katalysatoren bei
- 20 der Herstellung von Dialkylcarbonaten und erwiesen.

- Übersichtsartikel zu den Vorteilen der Verwendung von Katalysatoren, die in einer flüssigen Katalysatorphase vorliegen, welche auf einem Festphasenträger geträgert ist, bei der Durchführung katalytischer Reaktionen finden sich bei-
- 25 spielsweise bei Reek *et al.* (J. N. H. Reek, P. W. N. M. van Leeuwen, A. G. J. van der Ham, A. D. de Haan, Supported Catalysts, in Catalyst Separation, Recovery and Recycling (Ed.: D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze), Springer, 2006), bei Wight und Davies (A. P. Wight, M. E. Davies, Design and Preparation of Organic-Inorganic Hydrid Catalysts, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.) und bei
- 30 Cornils *et al.* (B. Cornils *et al.* (Ed.) Multiphase homogeneous catalysis, Wiley-VCH, 2005.

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht vor, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C, bevorzugt kleiner 115 °C, besonders bevorzugt kleiner 100 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner 80 °C aufweist. Dies ist besonders vorteilhaft, da das Verfahren dadurch  
5 auch bei verhältnismäßig geringen Temperaturen durchgeführt werden kann, ohne dass der Einsatz eines Lösungsmittels für das Bereitstellen der unter Verfahrensbedingungen flüssigen Katalysatorphase notwendig ist. Diese Eigenschaft schafft somit eine wichtige Voraussetzung dafür, dass das gesamte Verfahren in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann.

10

Lösungsmittel sind häufig toxisch und/oder brennbar, so dass ihr Einsatz üblicherweise mit einer Erhöhung des Gefahrenpotentials eines Verfahrens verbunden ist. Des Weiteren hat die Verwendung von Lösungsmitteln einen negativen Einfluss auf die Atomökonomie eines Produktionsprozesses und ist deshalb mit erhöhten Verfahrenskosten verbunden. Bei einer lösungsmittelfreien  
15 Durchführung des Verfahrens kann dies vermieden werden. Die Möglichkeit einer derartigen Verfahrensführung ist daher besonders attraktiv.

In einer besonders vorteilhaften und einfachen Ausgestaltung bildet daher die  
20 wenigstens eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung die flüssige Katalysatorphase.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindestens eine Stickstoff(III)-Verbindung als *N*-Donorligand und/oder eine quarternisierte Stickstoff(III)-Verbindung als organisches Kation enthält, wobei die Stickstoff(III)-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von *N*-Alkylimidazolen, *N,N*-Dialkylaminopyridinen, *N*-Alkylpyrazolen oder *N*-Alkyl-pentaorganoguanidinen. Diese Ausgestaltung ist besonders vorteilhaft, da die genannten Kupfer-haltigen  
30 Koordinationsverbindungen in Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten durch katalytische oxidative Carbonylierung eines Alkohols besonders gute Ergebnisse liefern.

Durch die Verwendung einer Stickstoff(III)-Verbindung als *N*-Donorligand kann die Lewis-Acidität des Kupfer-haltigen Katalysators verringert werden. Durch die Verringerung der Lewis-Acidität wird die Fähigkeit des Katalysators, auch die unerwünschte Hydrolyse des Dialkylcarbonats zu katalysieren, eingeschränkt.  
5 Durch diese Ausgestaltung kann daher die Selektivität der katalytischen Reaktion erhöht und somit die Effizienz des Verfahrens gesteigert werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kupfer-haltige Koordination-  
10 ordinationsverbindung mindestens ein *N*-Alkylimidazol als *N*-Donorligand und/oder eine quarternisiertes *N*-Alkylimidazol, d.h. ein *N*-Alkylimidazolium-Ion, als organisches Kation. Auf diese Weise konnten bei einem Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten besonders gute Umsätze erzielt werden.

Des Weiteren ist bei einem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung wenigstens einen lipophilen Substituenten aufweist. Vorteilhaft dabei ist insbesondere, dass ein lipophiler Substituent wie z.B. ein langer Alkyl-Substituent sehr leicht zur Verfügung gestellt werden kann und aufgrund seiner Polarität dazu geeignet ist, das Austragen des Wassers aus der Katalysatorphase zu fördern. Auf diese Weise kann der Deaktivierung des Katalysators entgegengewirkt werden.  
20

Der lipophile Substituent ist bevorzugt ein aliphatischer Substituent mit einer Anzahl von 1 bis 25 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt ein Alkyl-Substituent mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen. Der lipophile Substituent kann zudem seinerseits Substituenten wie z.B. Alkylketten aufweisen.  
25

Vorteilhaft bei dieser Ausgestaltung ist insbesondere, dass der lipophile Substituent an einem Bestandteil des Katalysators lokalisiert ist, dadurch wird einer  
30 Deaktivierung des Katalysators durch Wasser unmittelbar entgegengewirkt.

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht vor, dass der lipophile Substituent an der Stickstoff(III)-Verbindung vorgesehen ist. Bevorzugt ist weiterhin, dass der lipophile Substituent am Stickstoff der Stickstoff(III)-Verbindung angeordnet ist. Durch diese Ausgestaltung konnten bei Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten besonders hohe Ausbeuten erzielt werden.

Vorteilhaft ist weiterhin, dass durch die Einführung des lipophilen Substituenten insbesondere bei Kupfer-haltigen Koordinationsverbindungen, die mindestens ein *N*-Alkylimidazol aufweisen, häufig der Schmelzpunkt der Koordinationsverbindungen gesenkt werden kann. So kann eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung einfach zur Verfügung gestellt werden, die unter Verfahrensbedingungen flüssig ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen Verfahrens sieht zudem vor, dass gasförmige Edukte mit der Katalysatorphase in Kontakt gebracht werden, und dass die Produkte über die Gasphase abgeführt werden. Ein Produkt ist Wasser. Vorteilhaft bei dieser Ausführungsform ist, dass das Wasser im gasförmigen Zustand leicht aus der Katalysatorphase ausgetragen werden kann. Durch die genannte Ausgestaltung kann daher verhindert werden, dass der Katalysator durch das als Nebenprodukt entstehende Wasser deaktiviert und dadurch der Umsatz verringert wird.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysator eine ionische Flüssigkeit, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist. Dies ist besonders geeignet, da bei derart ausgestalteten Verfahren besonders gute Dialkylcarbonat-Ausbeuten erreicht werden konnten.

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die bereits bei einer Temperatur von  $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$  schmelzen. Sie setzen sich üblicherweise aus einem organischen Kation und einem organischen oder anorganischen Anion zusammen. Sie zeichnen sich durch eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aus. Beispielsweise sind sie nicht

entzündlich, besitzen einen sehr geringen Dampfdruck und verfügen zudem über sehr gute Lösungseigenschaften. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die beim Verfahren verwendeten Edukte in der Katalysatorphase löslich sind. Vorteilhaft ist weiterhin, dass ionische Flüssigkeiten einen niedrigen  
5 Schmelzpunkt und häufig auch eine relativ hohe thermische Stabilität aufweisen. Somit kann das Verfahren erfindungsgemäß in einem breiten Temperaturbereich durchgeführt werden.

Ionische Flüssigkeiten, bei denen die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung  
10 im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindestens ein *N*-Alkylimidazol als *N*-Donorligand und/oder ein quarternisiertes *N*-Alkylimidazol als organisches Kation umfasst, zeigen im Allgemeinen eine hohe thermische Stabilität. Dies ist besonders vorteilhaft, da dadurch auch bei langen Reaktionszeiten keine Zersetzung  
15 des Katalysators erfolgt, so dass das Verfahren konstante Umsätze liefert.

Besonders gute Dialkylcarbonat-Ausbeuten können zudem dadurch erreicht werden, dass das Anion der ionischen Flüssigkeit entweder eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung darstellt oder aus  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{CuBr}_2]^-$ ,  $[\text{CuI}_2]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  und  
20  $[\text{PF}_6]^-$  ausgewählt ist.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung ausgewählt aus den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ ,  
25  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuBr}_4]$  oder den neutralen Komplexen  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Im}^{11})_4]$ .

Eine wichtige Ausgestaltung des Verfahrens sieht vor, dass verzweigte und unverzweigte Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden. Ganz  
30 besonders bevorzugt ist dabei die katalytische oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat.

Eine wichtige Ausführungsform sieht vor, dass das Verfahren in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 200 °C, bevorzugt von 70 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 75 °C bis 120 °C und ganz besonders bevorzugt von 80 °C bis  
5 115 °C durchgeführt wird. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 120 °C kann die Bildung von unerwünschten und aufgrund ihrer speziellen physikalischen und toxischen Eigenschaften problematischen Nebenprodukten wie Methylchlorid und Methyldimethoxymethan vermieden werden.

10 Eine weitere wichtige Ausführungsform sieht vor, dass das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird. Kontinuierliche Syntheseführungen sind bekannt. Einem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche der bekannten Ausführungsprotokolle zu Grunde gelegt werden. Der Katalysator kann beispielsweise in einem Festbettreaktor angeordnet werden, der von dem übrigen  
15 Reaktionsgemisch, d.h. von dem umzusetzenden Alkohol, dem Kohlenmonoxid und dem Sauerstoff, kontinuierlich durchströmt wird.

Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung sieht dabei vor, dass das kontinuierliche Verfahren in der Gasphase durchgeführt wird. Im Allgemeinen wird bei der  
20 Durchführung des Verfahrens als Gasphasenreaktion bevorzugt ein Gesamtdruckbereich von 1 bar bis 100 bar und besonders bevorzugt ein Gesamtdruckbereich von 5 bis 50 bar verwendet.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass in der flüssigen  
25 Katalysatorphase ein Additiv enthalten ist. Das Additiv kann in vorteilhafter Weise dazu verwendet werden, um insbesondere die physikalischen Eigenschaften wie die Viskosität der Katalysatorphase oder die Eduktlöslichkeit (insbesondere die Löslichkeit des Alkanols) optimal auf die Verfahrensbedingungen abzustimmen. Bei dem Additiv handelt es sich bevorzugt um eine schwerflüchtige Verbindung wie z.B. ein Silikonöl oder ein perfluoriertes Polyetheröl.  
30

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten sieht vor, dass der Katalysator durch nicht-kovalente Wechselwirkung auf den Festphasenträger aufgebracht ist. Vorteilhaft ist hierbei, dass bei der Herstellung des bei dem Verfahren verwendeten Katalysators die Anknüpfung dessen an den Festphasenträger entfällt. Die Trägerung des Katalysators ist somit vergleichsweise einfach. Im Gegensatz zu einer kovalenten Trägerung muss bei einem nicht-kovalent geträgerten Katalysator kein spezieller Linker für das Aufbringen des Katalysators auf den Festphasenträger eingeführt werden. Dies reduziert die Kosten für die Herstellung des Katalysators und damit auch die Kosten des gesamten Verfahrens.

In einer wichtigen Ausführungsform des Verfahrens wird der Festphasenträger von  $\text{SiO}_2$  gebildet.  $\text{SiO}_2$  ist ein kostengünstiges Trägermaterial, das in vielen verschiedenen Ausführungen bezüglich seiner Form, seiner Partikelgröße und seiner Oberflächenbeschaffenheiten verfügbar ist. Das Trägermaterial kann ferner in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden.

In einer wichtigen Ausgestaltung des Verfahrens wird der Festphasenträger von  $\text{SiO}_2$  mit einer Partikelgröße zwischen 0,05 mm und 4 mm und einer BET-Oberfläche von 250 - 1000m<sup>2</sup>/g gebildet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Festphasenträgers aus  $\text{SiO}_2$ , das eine Partikelgröße zwischen 0,063 mm und 0,2 mm und eine BET-Oberfläche von 300 - 400m<sup>2</sup>/g aufweist.

Es ist weiterhin vorgesehen, dass bei dem Verfahren ein auf einem Festphasenträger geträgerter Kupfer-haltiger Katalysator verwendet wird, bei welchem das Massenverhältnis des Kupfer-haltigen Katalysators zum Festphasenträger zwischen 0,075 und 1,350, besonders bevorzugt zwischen 0,150 und 0,750 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,300 und 0,590 liegt.

Die Erfindung sieht zudem einen Kupfer-haltigen Katalysator vor, der auf einem Festphasenträger geträgert ist, und der in einer Katalysatorphase vorliegt, die einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C aufweist, und der wenigstens eine Kupfer-

haltige Koordinationsverbindung umfasst, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindestens eine Stickstoff(III)-Verbindung als *N*-Donorligand und/oder eine quarternisierte Stickstoff(III)-Verbindung als organisches Kation enthält, wobei die Stickstoff(III)-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von  
5 *N*-Alkylimidazolen, *N,N*-Dialkylaminopyridinen, *N*-Alkylpyrazolen oder *N*-Alkylpentaorganoguanidinen.

Aufgrund der Tatsache, dass der Kupfer-haltige Katalysator auf einem Festphasenträger geträgert ist und in einer Katalysatorphase vorliegt, die einen  
10 Schmelzpunkt kleiner 120°C aufweist, kann ein Katalysator zur Verfügung gestellt werden, der bei der Verwendung des Katalysators in einem katalytischen Verfahren besonders leicht von weiteren Bestandteilen des Reaktionsgemischs abgetrennt werden kann.

15 Durch die leichte Abtrennbarkeit können insbesondere bei der Produktisolation zusätzliche Reinigungsschritte wie Extraktion oder Chromatographie entfallen. Auf diese Weise können durch den Einsatz eines erfindungsgemäßen Katalysators in einem katalytischen Verfahren, sowohl der Zeitaufwand, als auch der erforderliche Materialeinsatz, deutlich reduziert werden.

20 Durch das Aufbringen des Kupfer-haltigen Katalysators auf einen porösen Träger wird die Oberfläche der Katalysatorphase und damit die bei der Reaktion zur Verfügung stehende Austauschfläche zwischen der Katalysatorphase und den Edukten und Produkten signifikant erhöht. Auf diese Weise können bei der  
25 Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators in einem katalytischen Verfahren sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und somit hohe Umsätze erzielt werden.

Vorteilhaft ist weiterhin, dass bei einem erfindungsgemäßen Katalysator eine  
30 flüssige Katalysatorphase vorgesehen ist. Dadurch kann eine wichtige Voraussetzung dafür geschaffen werden, dass hohe Diffusionsraten zwischen der Katalysatorphase und den Edukten und Produkten erreicht werden können. Infol-

gedessen können die Edukte leicht in die flüssige Katalysatorphase diffundieren und dort rasch mit Hilfe des Katalysators umgesetzt werden, so dass bei der Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators in einer katalytischen Reaktion hohe Umsatzraten erreicht werden können.

5

Des Weiteren wird durch die Tatsache, dass der Kupfer-haltige Katalysator in einer Katalysatorphase vorliegt, die einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C aufweist, auch eine wichtige Voraussetzung dafür geschaffen, dass der Katalysator in einem Verfahren eingesetzt werden kann, bei dem die katalytische Reaktion  
10 bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels in einer flüssigen Phase stattfindet.

Lösungsmittel sind häufig toxisch und/oder brennbar, so dass ihr Einsatz üblicherweise mit einer Erhöhung des Gefahrenpotentials eines Verfahrens verbunden ist. Des Weiteren hat die Verwendung von Lösungsmitteln einen negativen Einfluss auf die Atomökonomie eines Verfahrens und ist deshalb mit erhöhten Kosten verbunden. Bei einer lösungsmittelfreien Reaktionsführung kann dies vermieden werden. Ein Katalysator, der dies ermöglicht, ist daher besonders attraktiv.

20

Eine weitere besonders wichtige Ausführungsform sieht vor, dass die Katalysatorphase einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C, bevorzugt kleiner 115 °C, besonders bevorzugt kleiner 100 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner 80 °C aufweist. Je niedriger der Schmelzpunkt der flüssigen Phase, bei desto geringeren  
25 Temperaturen kann der Katalysator auch ohne den Zusatz eines Lösungsmittels in flüssiger Phase eingesetzt werden.

Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung sieht vor, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C, bevorzugt kleiner  
30 115 °C, besonders bevorzugt kleiner 100 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner 80 °C aufweist. Auf diese Weise kann besonders leicht eine Katalysatorpha-

se zur Verfügung gestellt werden, die einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C, bzw. kleiner 115 °C, kleiner 100 °C oder kleiner 80 °C aufweist.

5 Des Weiteren ist bevorzugt, dass der Katalysator wenigstens einen lipophilen Substituenten aufweist. Dies ist besonders vorteilhaft, da durch die Einführung des lipophilen Substituenten der Schmelzpunkt des Katalysators beeinflusst werden kann.

10 Vorteilhaft ist weiterhin, dass durch den lipophilen Substituenten die Polarität des Katalysators auf dessen Verwendungszweck abgestimmt werden kann. Bei einer Verwendung des Katalysators in einem heterogenen System mit einer polaren Edukt- und/oder Produkt-Phase kann durch den lipophilen Substituenten die Querlöslichkeit in der polaren Phase verringert werden. Auf diese Weise kann ein Ablösen des Katalysators von dem Festphasenträger bzw. ein Austragen  
15 des Katalysators aus der Katalysatorphase verhindert werden.

Der lipophile Substituent ist bevorzugt ein aliphatischer Substituent mit einer Anzahl von 1 bis 25 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt ein Alkyl-Substituent mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen. Der lipophile Substituent kann  
20 unter Umständen seinerseits ebenfalls Substituenten wie z.B. Alkylketten aufweisen. Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht vor, dass der lipophile Substituent an der Stickstoff(III)-Verbindung vorgesehen ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da Katalysatoren, die derart aufgebaut sind, häufig einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C aufweisen.

25

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht vor, dass der Katalysator eine ionische Flüssigkeit ist, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist.

30 Ionische Flüssigkeiten, bei denen die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist, und insbesondere solche, bei denen die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindes-

tens ein *N*-Alkylimidazol als *N*-Donorligand und/oder ein quarternisiertes *N*-Alkylimidazol als organisches Kation umfasst, zeigen im Allgemeinen eine hohe thermische Stabilität. Dies ist besonders vorteilhaft, da dadurch auch bei langen Reaktionszeiten keine Zersetzung des Katalysators erfolgt, so dass das Verfahren konstante Umsätze liefert.

Eine besonders hohe thermische Stabilität konnte zudem erreicht werden, wenn das Anion der ionischen Flüssigkeit entweder eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung darstellt oder aus  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{CuBr}_2]^-$ ,  $[\text{CuI}_2]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$  ausgewählt ist.

Bei erfindungsgemäßen Katalysatoren besteht zudem die Möglichkeit, die Eigenschaften (z.B. Eduktlöslichkeit, Fließeigenschaften) der Katalysatorphase durch Zugabe weiterer, schwerflüchtiger Komponenten zu beeinflussen. Diese Komponenten, wie z.B. Silikonöle und perfluorierte Polyetheröle, werden vor der Aufbringung des Flüssigkeitsfilms auf den Träger mit der katalytisch aktiven Flüssigkeit vermischt und anschließend ggf. unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels auf das Trägermaterial aufgebracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator durch nicht-kovalente Wechselwirkung auf einen Festphasenträger aufgebracht ist. Vorteilhaft hierbei ist insbesondere, dass keine speziellen Maßnahmen für das Aufbringen notwendig sind. So muss beispielsweise kein spezieller Substituent für das Aufbringen der Katalysators eingeführt werden. Dies reduziert die Kosten für die Herstellung des Katalysators.

In einer weiteren wichtigen Ausführungsform wird der Festphasenträger des Katalysators von  $\text{SiO}_2$  gebildet.  $\text{SiO}_2$  ist ein kostengünstiges Trägermaterial, das in vielen verschiedenen Partikelgrößen und Oberflächenbeschaffenheiten verfügbar ist. Das Trägermaterial ist zudem ebenfalls in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar, dies wirkt sich vorteilhaft auf die Einsatzmöglichkeiten des Katalysators aus.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Katalysators wird der Festphasenträger bevorzugt von  $\text{SiO}_2$  mit einer Partikelgröße zwischen 0,05 und 4 mm und einer BET-Oberfläche von  $250 - 1000\text{m}^2/\text{g}$  gebildet. Besonders  
5 bevorzugt ist ein Träger aus  $\text{SiO}_2$  mit einer Partikelgröße zwischen 0,063 – 0,2 mm und einer BET-Oberfläche von  $300 - 400\text{m}^2/\text{g}$ .

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Massenverhältnis des Kupfer-haltigen Katalysators zum Festphasenträger zwischen 0,075 – 1,350 und besonders be-  
10 vorzugt zwischen 0,150 – 0,750 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,300 – 0,590 liegt.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung ausgewählt aus den ionischen Flüssigkeiten  
15  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ ,  
 $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuBr}_4]$  oder den neutralen Komplexen  
 $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Im}^{11})_4]$ .

20 Die Erfindung sieht zudem eine Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators bei einer oxidativen Carbonylierung vor. Die ist besonders vorteilhaft, da die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Verwendung in derartigen Reaktionen zu besonders hohen Umsätzen geführt haben.

25 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind für eine derartige Anwendung besonders geeignet, da sie zum einen einen Kupfer-Komplex und zum anderen eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Oxidative Carbonylierungen können von Kupfer-Komplexen katalysiert werden. Hinzu kommt, dass diese Reaktionen ebenfalls häufig bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden.

30

Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators bei einer oxidativen Carbonylierung von Alkanolen in Gegenwart von Sau-

erstoff und Kohlenmonoxid zu Dialkylcarbonaten. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators bei einer oxidativen Carbonylierung von verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu Dialkylcarbonaten. Insbesondere konnten mit den erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten gute Ergebnisse bei der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat erzielt werden.

Ein besonders einfaches Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators sieht vor, dass entweder die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung selbst, oder bei einer *in situ* Herstellung dieser, die Komponenten die zur Herstellung der Kupfer-haltige Koordinationsverbindung erforderlich sind, unter Schutzgas und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und/oder unter Schütteln und/oder Einwirkung von Ultraschall auf den Festphasenträger aufgebracht werden. Unter Umständen kann zudem ein Lösemittel verwendet werden, welches mit der bzw. den entsprechenden Komponente/n des Katalysators eine Lösung bildet. Lösungsmittel wie Acetonitril, Methanol, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan sind dafür besonders gut geeignet. Der Festphasenträger wird mit einem Überschuss der genannten Lösung versetzt. Nach dem Stoffaustausch zwischen dem Festphasenträger und der Lösung wird die überschüssige Lösung entfernt. Eine andere Methode ist die Besprühung des Festphasenträgers mit einer solchen Lösung. Gegebenenfalls wird ein zugesetztes Lösemittel während oder nach dem Sprühvorgang entfernt. Bevorzugt wird der auf einem Festphasenträger getragene Katalysator durch Versetzen des Festphasenträgers mit einer Lösung des Katalysators, bzw. bei einer *in situ* Herstellung mit einer Lösung der entsprechenden Komponenten, in einem Lösemittel und anschließendem Verdampfen des Lösemittels hergestellt.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem Wortlaut der Ansprüche sowie aus den folgenden Beschreibungen von Ausführungsbeispielen anhand der Abbildungen. Darin zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines kontinuierlichen Gasphasenreaktors.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines kontinuierlichen Gasphasenreaktors. Ein derartiger Reaktor wurde zur Durchführung der in den Ausführungsbeispielen in Tabelle 3 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren verwendet. Die Dosierung der Gase (bei einer Reaktion gemäß Tabelle 3, Kohlenmonoxid und synthetische Luft) erfolgt über Massendurchflussregler 1. Der Anlagendruck wird am Druckregelventil 7 eingestellt. Das flüssige Edukt (bei einer Reaktion gemäß Tabelle 3, Methanol) wird über eine HPLC-Kolbenpumpe 2 gefördert und in einem beheizten Verdampfer 3 in den gasförmigen Zustand gebracht. Bei dem Festbettreaktor 4 handelt es sich um ein Edelstahlrohr. Bei Bedarf kann der Volumenstrom der Reaktionsgase durch einen zweiten, baugleichen Reaktor 5 oder über einen Bypass 6 am Reaktor vorbei geleitet werden. Alle Rohrleitungen der Versuchsanlage sind elektrisch beheizbar. Die Detektion der Produkte erfolgt durch einen online-Gaschromatographen 8 mit Restek RTX-5-Säule und Flammenionisationsdetektor.

### Ausführungsbeispiele:

20

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird 1-Dodecylimidazol nachfolgend mit „Im<sup>12</sup>“, 1-Undecylimidazol mit „Im<sup>11</sup>“, 1-Decylimidazol mit „Im<sup>10</sup>“, 1-Hexylimidazol mit „Im<sup>6</sup>“ und das 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-Kation als „DMIM“ abgekürzt.

25 A. Darstellung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindungen

1. Ionische Flüssigkeiten

1.1  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4][\text{PF}_6]$  (I)

30

In einem Schlenkrohr wurde zu  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$  (186 mg, 0,50 mmol) 1-Dodecylimidazol (Im<sup>12</sup>) (473 mg, 2,00 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung

wurde bei Raumtemperatur für ca. 10 min mit Ultraschall behandelt. Aus dem Cu(I)-Salz freigewordenes CH<sub>3</sub>CN wurde im Vakuum entfernt und der farblose viskose Rückstand wurde gefriergetrocknet. [Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (I) (574 mg, 99%) wurde als farbloser Feststoff erhalten (gefunden: C, 62,15; H, 9,74; N, 10,13. 5 C<sub>60</sub>H<sub>112</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>8</sub>P berechnet C, 62,44; H, 9,78; N, 9,71%); Smp. 27,0 °C (aus MeOH), Zers. 234,0 °C; δ<sub>H</sub>(300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,88 (3 H, t, CH<sub>3</sub>), 1,26 (18 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-16)), 1,68-1,84 (2 H, m, CH<sub>2</sub>(7)), 3,98 (2 H, t, CH<sub>2</sub>(6)), 6,75-7,40 (2 H, m, CH(4-5)) und 7,67 (1 H, br s, CH(2)); δ<sub>C</sub>(75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,4 (CH<sub>3</sub>), 23,4, 27,1, 29,7, 30,1, 30,2, 30,3, 30,4, 31,5, 32,7 (CH<sub>2</sub>(7-16)) und 48,1 10 (CH<sub>2</sub>(6)); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 237,2325 ([C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 47%. C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub> berechnet 237,2325), 340 (56) und 535,3793 ([C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>CuN<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100. C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>CuN<sub>4</sub> berechnet 535,3796); *m/z* (ESI, negativer Modus; CH<sub>3</sub>CN) 144,9645 ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, 100%. F<sub>6</sub>P berechnet 144,9647) und 313 ([2 PF<sub>6</sub> + Na]<sup>-</sup>, 43). IR (Substanz) *v*<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3138w, 2922vs, 2852vs, 1684w, 1516s, 1465s, 1403, 1376, 1284, 15 1236s, 1108s, 1088s, 1032, 836vs, 732s, 661s, 627 und 557s. Für die Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von I wurden aus MeOH bei Raumtemperatur erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den kalten N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt.

## 20 1.2 [Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>2</sub>] (II)

In einem Schlenkrohr wurde zu CuCl (1,21 g, 12,22 mmol) eine Lösung von Im<sup>12</sup> (3,06 g, 12,95 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 30 min lang mit Ultraschall behandelt. Das Lösungsmittel wurde im 25 Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. [Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>2</sub>] (II) (4,06 g, 99%) wurde als feinkristalliner farbloser Feststoff erhalten (gefunden: C, 53,87; H, 8,58; N, 8,45. C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub> berechnet: C, 53,72; H, 8,41; N, 8,35%); Smp. 73,0 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 281,4 °C; δ<sub>H</sub>(300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,88 (3 H, t, CH<sub>3</sub>), 1,26 (18 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-16)), 1,69-1,85 (2 H, m, CH<sub>2</sub>(7)), 4,01 (2 H, t, CH<sub>2</sub>(6)) und 7,11-8,68 (3 H, m, Im-H); δ<sub>C</sub>(75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,4 (CH<sub>3</sub>), 23,4, 27,0, 29,7, 30,0, 30,1, 30,2, 30,3, 30,8, 31,2, 32,6 (CH<sub>2</sub>(7-16)) und 48,9 (CH<sub>2</sub>(6)); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 30

237 ( $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2 + \text{H}]^+$ , 83%), 340 (80) und 535,3793 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4]^+$ , 100.  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4$  berechnet 535,3796);  $m/z$  (ESI, negativer Modus;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 132,8681 ( $[\text{CuCl}_2]^-$ , 33%.  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  berechnet 132,8679), 179 (100), 223 (74), 233 (23), 277 (22) und 323 (19). IR (Substanz)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3122, 3051\text{w}, 2949,$   
 5 2916vs, 2847s, 1690w, 1610w, 1533, 1520, 1466, 1442, 1399w, 1375, 1357, 1288, 1255w, 1240, 1110s, 1053, 1039, 1026, 1006w, 962, 890w, 845, 833, 757vs, 730, 721, 654s, 630, 506w, 444w und 428w.

### 1.3 $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (III)

10

Nach derselben Vorgehensweise wie im Falle von II, jedoch unter Verwendung von  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  oder  $\text{CuBr}$  an Stelle von  $\text{CuCl}$ , wurde  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$  (III) in quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten (gefunden: C, 47,44; H, 7,53; N, 7,32.  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$  berechnet C, 47,43; H, 7,43; N, 7,38%); Smp.  
 15 66,0 °C (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Zers. 278,3 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) 0,88 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 (18 H, br s,  $\text{CH}_2(8-16)$ ), 1,76 (2 H, quin,  $^3J$  7,1,  $\text{CH}_2(7)$ ), 3,99 (2 H, t,  $^3J$  7,2,  $\text{CH}_2(6)$ ), 6,78-7,48 (2 H, m,  $\text{CH}(4-5)$ ) und 7,67-8,11 (1 H, m,  $\text{CH}(2)$ );  
 $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) 14,4 ( $\text{CH}_3$ ), 23,4, 27,0, 29,7, 30,0, 30,1, 30,2, 30,3, 30,9, 31,3, 32,6 ( $\text{CH}_2(7-16)$ ) und 48,8 ( $\text{CH}_2(6)$ );  $m/z$  (ESI;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 237 ( $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2 + \text{H}]^+$ , 45%), 340 (24) und 535,3786 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4]^+$ , 100.  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4$  berechnet 535,3796);  $m/z$  (ESI, negativer Modus;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 222,7651 ( $[\text{CuBr}_2]^-$ , 25%.  $\text{Br}_2\text{Cu}$  berechnet 222,7648), 264 (57) und 313 (88). IR (Substanz)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3122,$   
 20 3112, 3049w, 2949, 2916vs, 2847s, 1685w, 1608w, 1533, 1520, 1465, 1442, 1397w, 1376w, 1341w, 1288, 1255w, 1239, 1110, 1100, 1053w, 1039w, 1026w,  
 25 960w, 889w, 843, 832, 755s, 728, 722, 654s, 630, 505w, 444w und 427w. Für die Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von III wurden aus  $\text{CH}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  bei -20 °C erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den  $\text{N}_2$ -Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt.

### 30 1.4 $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (IV)

In einem Schlenkrohr wurde zu CuCl (2,97 g, 30,00 mmol) 1-Hexylimidazol (Im<sup>6</sup>) (4,84 g, 31,8 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwecks Homogenisierung mit CH<sub>3</sub>CN (5 mL) versetzt und ca. 10 min lang mit Ultraschall behandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, die viskose Flüssigkeit mit Ether digeriert. Nach Phasenseparation wurde die Etherphase dekantiert. [Cu(Im<sup>6</sup>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>2</sub>] (**IV**) (7,46 g, 99%) wurde nach Trocknen im Vakuum als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Glaspunkt -60,3 °C (aus CH<sub>3</sub>CN);

5  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,87 (3 H, t, CH<sub>3</sub>), 1,28 (6 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-10)), 1,76 (2 H, quin, <sup>3</sup>J 7,1, CH<sub>2</sub>(7)), 4,00 (2 H, t, <sup>3</sup>J 7,2, CH<sub>2</sub>(6)), 6,83-7,41 (2 H, m, CH(4-10  
5)) und 7,86 (1 H, s, CH(2));  $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,2 (CH<sub>3</sub>), 23,2, 26,7, 31,2, 31,9 (CH<sub>2</sub>(7-10)), 48,5 (CH<sub>2</sub>(6)) und 129,6 (Im-CH); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 256 ([C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CN + Cu]<sup>+</sup>, 21%) und 367,1912 ([C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100. C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>4</sub> berechnet 367,1917); *m/z* (ESI, negativer Modus; CH<sub>3</sub>CN) 132,8676 ([CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 84%. Cl<sub>2</sub>Cu berechnet 132,8679), 224 (100), 233 (92), und  
15 333 (16).

### 1.5 [Cu(Im<sup>6</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>] (**V**)

Nach derselben Vorgehensweise wie im Falle von **IV**, jedoch unter Verwendung von CuBr anstelle von CuCl, wurde [Cu(Im<sup>6</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>] (**V**) in 98%iger Ausbeute als gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten. Glaspunkt -53,9 °C (aus CH<sub>3</sub>CN);

20  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,87 (3 H, t, CH<sub>3</sub>), 1,28 (6 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-10)), 1,76 (2 H, quin, <sup>3</sup>J 7,1, CH<sub>2</sub>(7)), 3,99 (2 H, t, <sup>3</sup>J 7,2, CH<sub>2</sub>(6)), 6,63-7,50 (2 H, m, CH(4-25  
5)) und 7,89 (1 H, s, CH(2));  $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,2 (CH<sub>3</sub>), 23,1, 26,7, 31,3, 31,8 (CH<sub>2</sub>(7-10)), 48,5 (CH<sub>2</sub>(6)) und 129,8 (Im-CH); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 256 ([C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CN + Cu]<sup>+</sup>, 18%) und 367,1911 ([C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100. C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>4</sub> berechnet 367,1917); *m/z* (ESI, negativer Modus; CH<sub>3</sub>CN) 222,7648 ([CuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 99%. Br<sub>2</sub>Cu berechnet 222,7648), 312 (100) und 367 (36).

### 30 1.6 [DMIM][CuCl<sub>2</sub>] (**VI**)

In einem Schlenkrohr wurde zu CuCl (200 mg, 2,02 mmol) eine Lösung von 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumchlorid ([DMIM]Cl) (580 mg, 2,02 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für ca. 10 min mit Ultraschall behandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, hellgelbe hochviskose Rückstand gefriergetrocknet. [DMIM][CuCl<sub>2</sub>] (**VI**) (780 mg, quantitative Ausbeute) wurde als hellgelbes Öl erhalten (gefunden: C, 49,64; H, 7,83; N, 7,32. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>2</sub> berechnet C, 49,80; H, 8,10; N, 7,26%); Smp. -16,2 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 293,0 °C; δ<sub>H</sub>(300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,80-0,92 (3 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,26 (18 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-16)), 1,72-1,88 (2 H, m, CH<sub>2</sub>(7)), 3,78-3,86 (3 H, m, CH<sub>3</sub>), 4,06-4,17 (2 H, m, CH<sub>2</sub>(6)), 7,30-7,42 (2 H, m, CH(4-5)) und 8,45-8,52 (1 H, m, CH(2)); δ<sub>C</sub>(75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,3 (CH<sub>3</sub>(17)), 23,3, 26,6, 29,5, 30,0, 30,2, 30,3, 30,6, 32,6 (CH<sub>2</sub>(7-16)), 36,9 (CH<sub>3</sub>(18)), 50,5 (CH<sub>2</sub>(6)), 123,2 (CH(5)), 124,6 (CH(4)) und 136,8 (CH(2)); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 251,2479 ([C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub> berechnet 251,2482); *m/z* (ESI, negativer Modus; CH<sub>3</sub>CN) 132,8680 ([CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 90%. Cl<sub>2</sub>Cu berechnet 132,8679), 170 (20), 233 (5) [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und 321 (10). IR (Substanz) ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3140w, 3100, 2921vs, 2852s, 1569, 1464, 1377w, 1338w, 1165s, 1090w, 1022w, 836, 743, 650, 620s und 404. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Schmelze bei Raumtemperatur nach mehreren Monaten erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt, wobei sich zeigte, dass es sich um die Verbindung [DMIM][CuCl<sub>2</sub>] · [DMIM]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (**VII**) handelte.

### 1.7 [DMIM][CuCl<sub>2</sub>] · [DMIM]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (**VII**)

25

Die gezielte Synthese von **VII** wurde wie folgt durchgeführt: In einem Schlenkrohr wurde zu CuCl (200 mg, 2,02 mmol) eine Lösung von [DMIM]Cl (869 mg, 3,03 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ca. 10 min lang mit Ultraschall behandelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Gefrier Trocknung des gräulichen Rückstandes wurde [DMIM][CuCl<sub>2</sub>] · [DMIM]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (**VII**) erhalten (1069 mg, quantitative Ausbeute) (gefunden: C, 53,86; H, 8,65; N, 8,24. C<sub>48</sub>H<sub>93</sub>Cl<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>

30

berechnet C, 54,46; H, 8,85; N, 7,94%); Smp. 26,2 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 243,7 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,87 (3 H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,26 (18 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-16)), 1,82 (2 H, quin,  $^3J$  7,0, CH<sub>2</sub>(7)), 3,85 (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 4,15 (2 H, t,  $^3J$  7,4, CH<sub>2</sub>(6)), 7,37-7,40 (1 H, m, CH(5)), 7,40-7,43 (1 H, m, CH(4)) und 8,91 (1 H, s, CH(2));  $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,4 (CH<sub>3</sub>(17)), 23,4, 26,7, 29,6, 30,0, 30,1, 30,2, 30,3, 30,6, 32,6 (CH<sub>2</sub>(7-16)), 36,9 (CH<sub>3</sub>(18)), 50,5 (CH<sub>2</sub>(6)), 123,2 (CH(5)), 124,5 (CH(4)) und 137,3 (CH(2));  $m/z$  (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 251,2480 ([C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub> berechnet 251,2482); IR (Substanz)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3138w, 3086, 2950, 2920vs, 2850s, 1639w, 1568, 1464, 1378, 1336, 1288w, 1221w, 1163vs, 1104w, 1020w, 880w, 829, 819s, 763, 723, 652, 642, 618vs, 601 und 411s.

### 1.8 [DMIM][CuBr<sub>2</sub>] (VIII)

Analog zu der Vorgehensweise bei der Herstellung von VI, jedoch unter Verwendung der entsprechenden Bromide, wurde [DMIM][CuBr<sub>2</sub>] (VIII) in quantitativer Ausbeute in Form eines nahezu farblosen Feststoffes erhalten (gefunden: C, 40,31; H, 6,69; N, 5,86. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Br<sub>2</sub>CuN<sub>2</sub> berechnet C, 40,48; H, 6,58; N, 5,90%); Smp. 26,7 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 322,3 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,87 (3 H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,27 (18 H, br s, CH<sub>2</sub>(8-16)), 1,82 (2 H, quin,  $^3J$  7,2, CH<sub>2</sub>(7)), 3,83 (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 4,13 (2 H, t,  $^3J$  7,2, CH<sub>2</sub>(6)), 7,35 (1 H, t,  $^4J$  1,8, CH(5)), 7,38 (1 H, t,  $^4J$  1,8, CH(4)) und 8,50 (1 H, s, CH(2));  $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 14,4 (CH<sub>3</sub>(17)), 23,3, 26,6, 29,6, 30,0, 30,2, 30,3, 30,6, 32,6 (CH<sub>2</sub>(7-16)), 37,0 (CH<sub>3</sub>(18)), 50,5 (CH<sub>2</sub>(6)), 123,2 (CH(5)), 124,6 (CH(4)) und 136,8 (CH(2));  $m/z$  (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 251,2480 ([C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub> berechnet 251,2482);  $m/z$  (ESI, negativer Modus; CH<sub>3</sub>CN) 222,7651 ([CuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 23%. CuBr<sub>2</sub> berechnet 220,7648), 264 (35) und 314 (23). IR (Substanz)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3139w, 3099, 3062, 2915vs, 2849vs, 1619w, 1570, 1466, 1429, 1377, 1337, 1284w, 1165vs, 1088w, 1019w, 842, 754, 721, 657, 623, 615 und 412w. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von VIII wurden aus CH<sub>3</sub>CN/EtOAc bei 4 °C erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt, dabei konnte gezeigt werden, dass es sich um die oben genannte Verbindung handelte.

1.9 [DMIM]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (**IX**)

In einem Schlenkrohr wurde zu einer Schmelze von wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> (67 mg, 0,50 mmol) und [DMIM]Cl (287 mg, 1,00 mmol) CH<sub>3</sub>CN (20 mL) zwecks Homogenisierung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für ca. 10 min mit Ultraschall behandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gelbe, hochviskose Rückstand gefriergetrocknet.

[DMIM]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (**IX**) (354 mg, quantitative Ausbeute) wurde als gelber Feststoff erhalten (gefunden: C, 53,91; H, 8,74; N, 7,65. C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>4</sub>CuN<sub>4</sub> berechnet C, 54,27; H, 8,82; N, 7,91%); Smp. 27,3 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 237,2 °C; δ<sub>H</sub>(300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,80-0,94 (3 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,18-1,59 (18 H, m, CH<sub>2</sub>(8-16)), 2,09 (2 H, br, CH<sub>2</sub>(7)), 4,12 (3 H, br, CH<sub>3</sub>), 4,32 (2 H, br, CH<sub>2</sub>(6)), 7,41 (2 H, br, CH(4-5)) und 9,33 (1 H, br, CH(2)); δ<sub>C</sub>(75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 13,9 (CH<sub>3</sub>(17)), 22,8, 27,9, 29,6, 29,8, 29,9, 30,0, 30,1, 30,2, 32,1 (CH<sub>2</sub>(7-16)), 41,7 (CH<sub>3</sub>(18)), 54,0 (CH<sub>2</sub>(6)), 123,3 (CH(5)), 125,0 (CH(4)) und 130,5 (CH(2)); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 251,2480 ([C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub> berechnet 251,2482); IR (Substanz) ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3143w, 3100, 2916vs, 2849vs, 1633w, 1571, 1558, 1468, 1431, 1375w, 1340w, 1287w, 1166vs, 1094w, 1022w, 859, 838, 765, 720, 662, 653, 619vs und 412w.

1.10 [DMIM]<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] (**X**)

Unter Verwendung derselben Prozedur wie im Falle von **IX** wurde [DMIM]<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] (**X**) in quantitativer Ausbeute als dunkelvioletter Feststoff erhalten. (gefunden: C, 43,81; H, 7,00; N, 6,49. C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>Br<sub>4</sub>CuN<sub>4</sub> berechnet C, 43,38; H, 7,05; N, 6,32%); Smp. 27,3 °C (aus CH<sub>3</sub>CN), Zers. 224,2 °C; δ<sub>H</sub>(300,1 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 0,88 (3 H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,20-1,62 (18 H, m, CH<sub>2</sub>(8-16)), 2,12 (2 H, br, CH<sub>2</sub>(7)), 4,17 (3 H, br, CH<sub>3</sub>), 4,41 (2 H, br, CH<sub>2</sub>(6)), 7,50 (2 H, br, CH(4-5)) und 9,52 (1 H, br, CH(2)); δ<sub>C</sub>(75,5 MHz; CD<sub>3</sub>CN) 13,8 (CH<sub>3</sub>(17)), 22,7, 27,9, 29,4, 29,8, 29,9, 30,0, 30,1, 32,0 (CH<sub>2</sub>(7-16)), 41,3 (CH<sub>3</sub>(18)), 53,2 (CH<sub>2</sub>(6)), 123,5 (CH(5)), 125,2 (CH(4)) und 133,2 (CH(2)); *m/z* (ESI; CH<sub>3</sub>CN) 251,2480

$[\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2]^+$ , 100%.  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$  berechnet 251,2482); IR (Substanz)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} =$   
3133w, 3095, 3056, 2953, 2919vs, 2851vs, 1717w, 1569, 1466, 1428, 1376,  
1335w, 1162vs, 1089w, 1020w, 860, 842, 746s, 720, 660, 649 und 621s.

## 5 2. Neutralkomplexe

### 2.1 $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ (**XI**)

In einem Schlenkrohr wurde zu  $\text{CuI}$  (952 mg, 5,00 mmol) eine Lösung von  $\text{Im}^{12}$   
10 (1,27 g, 5,35 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 mL) gegeben. Nachdem für 2 h bei Raum-  
temperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.  
Der farblose Feststoff wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet.  
 $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$  (**XI**) (691 mg, 32%) wurde als farbloser Feststoff erhalten (gefun-  
den: C, 41,95; H, 6,93; N, 6,62.  $\text{C}_{90}\text{H}_{168}\text{Cu}_6\text{I}_6\text{N}_{12}$  berechnet C, 42,21; H, 6,61; N,  
15 6,56%); Smp. 76,7 °C (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Zers. 253,5 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (300,1 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  
0,88 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,27 (18 H, br s,  $\text{CH}_2(8-16)$ ), 1,68-1,86 (2 H, m,  $\text{CH}_2(7)$ ), 4,01  
(2 H, t,  $\text{CH}_2(6)$ ) und 7,17-9,41 (3 H, m, Im-H);  $\delta_{\text{C}}$ (75,5 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) 14,4 ( $\text{CH}_3$ )  
und 23,4, 27,1, 29,7, 30,0, 30,1, 30,2, 30,3, 31,3, 32,7 ( $\text{CH}_2(7-16)$ );  $m/z$  (ESI;  
 $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 237 ( $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2 + \text{H}]^+$ , 25%), 340 (12) und 535 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4]^+$ , 100). IR  
20 (Nujol)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} =$  3129w, 3111, 1601w, 1524, 1516, 1285, 1235, 1109s, 1037,  
1024, 937, 827, 814, 745, 731, 654, 627 und 619. Der Einsatz eines  $\text{CuI} : \text{Im}^{12}$ -  
Verhältnisses von 1 : 2 an Stelle von 1 : 1 führte zu demselben Ergebnis. Für  
die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **XI** wurden durch Umkristal-  
lisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur erhalten, in inertem Öl aufgenommen  
25 und in den  $\text{N}_2$ -Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt.

### 2.2 $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ (**XII**)

In einem Schlenkrohr wurden zu  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (528 mg, 3,10 mmol) 1-  
30 Decylimidazol ( $\text{Im}^{10}$ ) (1,33 g, 6,38 mmol) und  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL) gegeben.  
Nachdem das dunkelgrüne Reaktionsgemisch für ca. 5 min bei  
Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt worden war, wurde das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der blaue Feststoff wurde mit Et<sub>2</sub>O digeriert und im Vakuum getrocknet. [CuCl<sub>2</sub>(Im<sup>10</sup>)<sub>2</sub>] (**XII**) wurde als blauer, feinkristalliner Feststoff erhalten (gefunden: C, 56,42; H, 8,76; N, 10,08. C<sub>90</sub>H<sub>168</sub>Cu<sub>6</sub>I<sub>6</sub>N<sub>12</sub> berechnet C, 56,66; H, 8,78; N, 10,17%); Smp. 66 °C (aus CH<sub>3</sub>CN). Für die  
5 Einkristallstrukturanalyse von **XII** geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN bei 4 °C erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt.

### 2.3 [CuBr<sub>2</sub>(Im<sup>12</sup>)<sub>4</sub>] (**XIII**)

10

Zu einer Suspension von CuBr<sub>2</sub> (246 mg, 1,10 mmol) in 15 mL CH<sub>3</sub>CN wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Im<sup>12</sup> (1,06 g, 4,48 mmol) in 10 mL CH<sub>3</sub>CN gegeben. Aus der grünen Lösung fiel sofort ein blau-violetter Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. [CuBr<sub>2</sub>(Im<sup>12</sup>)<sub>4</sub>] (**XIII**) (528  
15 mg, 41%) wurde als blaue-violetter, feinkristalliner Feststoff erhalten (gefunden: C, 61,35; H, 9,63; N, 9,58. C<sub>60</sub>H<sub>112</sub>Br<sub>2</sub>CuN<sub>8</sub> berechnet C, 61,65; H, 9,66; N, 9,59%); Smp. 112 °C (aus CH<sub>3</sub>CN). Für die Einkristallstrukturanalyse von **XIII** geeignete Kristalle wurden aus CH<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur erhalten, in inertem Öl aufgenommen und in den N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers  
20 überführt, dabei konnte gezeigt werden, dass es sich um die oben genannte Verbindung handelt.

### 2.4 [Cu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub>(*n*-BuOH)<sub>4</sub>] (**XIV**)

25 Wasserfreies CuCl<sub>2</sub> (21,41 g 159,20 mmol) wurde mit CuO (7,60 g, 95,50 mmol) in 120 mL *n*-BuOH suspendiert. Die dunkelbraune Suspension wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert, um überschüssiges CuO abzutrennen. Das gelbe Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Pentan digeriert. Der so erhaltene goldfarbene, feinkristalline Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Für die Einkristall-  
30 strukturanalyse von **XIV** geeignete Kristalle wurden aus Pentan bei 4 °C erhal-

ten, in inertem Öl aufgenommen und in den N<sub>2</sub>-Kühlgasstrom des Diffraktometers überführt.

Durch Umsetzung von **XIV** mit z. B. vier Äquivalenten 1-Undecylimidazol (Im<sup>11</sup>)  
5 in einem Et<sub>2</sub>O/Aceton-Gemisch wird nach Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN die Neutralverbindung [Cu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub>(Im<sup>11</sup>)<sub>4</sub>] erhalten.

B. Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators

10 1.1 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung  
[Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>]

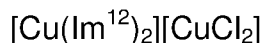
Das Abwiegen der ungeträgerten Cu(I)-enthaltenden ionischen Flüssigkeit erfolgt in der Inertgasbox oder mittels Schlenktechnik. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Versuch werden 6,17 g  
15 [Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>] in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 90 ml Acetonitril zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend werden 10,50 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten  
20 gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein türkises Pulver vor, welches  
25 sich bei Luftkontakt schlagartig dunkelgrün verfärbt.

1.2 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung  
[Cu(Im<sup>6</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>]

30 Das Abwiegen der ungeträgerten Cu(I)-enthaltenden ionischen Flüssigkeit erfolgt in der Inertgasbox oder mittels Schlenktechnik. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Versuch werden 2,87 g

[Cu(Im<sup>6</sup>)<sub>2</sub>][CuBr<sub>2</sub>] in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 40 ml Acetonitril zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend werden 10,01 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten  
5 gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein blaues Pulver vor, welches  
10 sich bei Luftkontakt schlagartig intensiv dunkelgrün verfärbt.

### 1.3 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung



15 Das Abwiegen der ungeträgerten Cu(I)-enthaltenden ionischen Flüssigkeit erfolgt in der Inertgasbox oder mittels Schlenktechnik. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Versuch werden 2,80 g [Cu(Im<sup>12</sup>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>2</sub>] in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 110 ml Acetonitril zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend werden  
20 10,01 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben  
25 eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein bläuliches Pulver vor, welches sich bei Luftkontakt schlagartig schmutzig grün verfärbt.

### 1.4 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung



Das Abwiegen der ungeträgerten Cu(I)-enthaltenden ionischen Flüssigkeit erfolgt in der Inertgasbox oder mittels Schlenktechnik. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Versuch werden 2,80 g  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$  in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 40 ml Acetonitril zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend werden 10,00 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein bläuliches Pulver vor, welches sich bei Luftkontakt schlagartig intensiv grün verfärbt.

#### 15 1.5 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$

Das Abwiegen der ungeträgerten Kupfer(II)-Verbindung erfolgt außerhalb einer Inertgasbox. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Versuch werden 6,34 g  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$  in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 90 ml Acetonitril zugegeben und für 15 Minuten auf einem Magnetrührer gerührt. Anschließend werden 10,52 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein blau-violettes Pulver vor.

#### 30 1.6 Trägerung der Kupfer-haltigen Koordinationsverbindung $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$ gelöst in einem schwerflüchtigen Silikonöl

Das Abwiegen der ungeträgerten Kupfer(II)-Verbindung erfolgt außerhalb einer Inertgasbox. Zur Herstellung einer Katalysatorcharge werden 6.11 g  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$  in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Es werden 90 ml Tetrahydrofuran zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend werden

5 zunächst 3,12 g Silikonöl AS 4 (Fluka, Viskosität 6 mPa sec ) eingetragen und nach weiteren 2 Minuten 16,21 g Kieselgel (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g) hinzugefügt und die Suspension weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird die Suspension in einem Wasserbad unter Rühren auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein Ultraschallkopf

10 in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s<sup>-1</sup> betrieben. Nach 15 Minuten wird an den Kolben eine Vakuumpumpe angeschlossen und der Druck langsam von 10<sup>5</sup> Pa auf 5\*10<sup>2</sup> Pa reduziert. Nach etwa 45 Minuten liegt ein blaues Pulver vor.

- 15 C. Katalytische Aktivität von ungeträgerten Kupfer-haltigen Koordinationsverbindungen in der oxidativen Carbonylierung von Methanol in Anwesenheit von CO und O<sub>2</sub>

20 **Tabelle 1: Katalysatoraktivitäten der ungeträgerten ionischen Flüssigkeiten in der Dimethylcarbonat-Synthese<sup>a</sup>**

Katalysator	Umsatz/%	Selektivität/%
$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ (II)	60	83
$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (III)	62	89

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 5 mol% Cu (Gesamtmenge) in Bezug auf MeOH (30 mmol), 3 bar O<sub>2</sub>, 50 bar CO, 4 h, 120 °C.

25 **Tabelle 2: Variation der Katalysatorkonzentration der ungeträgerten ionischen Flüssigkeiten in der Dimethylcarbonat-Synthese<sup>a</sup>**

Katalysator/mol%	0,5	1,0	2,0	5,0
Umsatz/%	32	37	40	44
Selektivität/%	88	79	85	88

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Katalysator III (x mol% Cu in Bezug auf MeOH), 150 mmol MeOH, 5 bar O<sub>2</sub>, 35 bar CO, 4 h, 120 °C.

## D. Ergebnisse eines erfindungsgemäßen Verfahrens

Zur Durchführung eines kontinuierlichen Versuches des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde wie folgt vorgegangen: Die Reaktionsapparatur (ohne Reak-  
 5 tor) wurde auf 100 °C vorgeheizt. Der Kupfer-haltige Katalysator wurde in einen Festbettreaktor gegeben und der Festbettreaktor wurde in eine Anlage entspr. Fig. 1 geschraubt. Der Heizmantel wurde um den Festbettreaktor gelegt und der Festbettreaktor auf 100 °C geheizt. Der Volumenstrom der Reaktionsgase CO und Luft wurde über zwei separate Massendurchflussregler eingestellt und  
 10 über einen Bypass (100 °C) am Festbettreaktor vorbei geleitet. In einem üblichen Versuch betragen die Volumenströme 72 ml/min CO und 51,4 ml/min Luft. Der Anlagendruck wurde am Druckregelventil auf 5 bar eingestellt. Nun wurde über eine Mikroliterkolbenpumpe 0,069 ml/min Methanol<sub>(l)</sub> dosiert. Sobald der online-Gaschromatograph ein stabiles Methanolsignal innerhalb der Detektionsgrenzen anzeigte, wurde von Bypass auf Reaktor umgestellt. Die GC-  
 15 Analyse erfolgte automatisch in regelmäßigen Zeitabständen.

Als Edukte kamen Methanol, Kohlenstoffmonoxid und synthetische Luft zum Einsatz. Die Versuche wurden mit den in den Ausführungsbeispielen unter A.  
 20 und B. hergestellten geträgerten Katalysatoren durchgeführt.

Tabelle 3: Versuchsergebnisse

Eintrag	Katalysator	T [°C]	p [bar]	Verweilzeit [s]	Porenfüllgrad [Vol%]	Umsatz an CH <sub>3</sub> OH [%]
1	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	1	2,9	20	0,23
2	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	5	14,4	20	1,33
3	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	120	5	13,7	20	1,94
4	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	5	21,7	40	2,14
5	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	5	43,4	40	3,64
6	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	10	94,8	40	6,80
7	[Cu(Im <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	20	304,7	40	16,70
8	[Cu(Im <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	100	5	14,4	20	0,49
9	[Cu(Im <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	120	5	13,7	20	0,77
10	[Cu(Im <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>2</sub> ]	140	5	13,1	20	1,01

11	$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$	100	5	14,8	20	0,07
12	$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$	110	5	14,0	20	1,04
13	$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$	120	5	13,7	20	1,11
14	$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$	100	5	14,4	20	1,23
15	$[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$	100	10	93,1	40	8,37

Kieselgel: Merck KGaA Typ 10184 (Partikelgröße 0,063 – 0,200 mm, BET-Oberfläche 335 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,966 ml/g), T = Temperatur, p = Druck.

- 5 Eintrag 1 aus Tabelle 3 zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem bei einer extrem kurzen Verweilzeit von 2,9 Sekunden und einem sehr niedrigen Druck von 1 bar schon ein konstanter Umsatz von 0,23 % erreicht werden kann.
- 10 Eintrag 2 aus Tabelle 3 zeigt, dass die Erhöhung des Anlagendrucks und damit die Erhöhung der Verweilzeit bei sonst gleichen Parametern zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes auf 1,33 % führt.

Eintrag 3 aus Tabelle 3 zeigt, dass eine Erhöhung der Reaktortemperatur auf  
 15 120 °C eine weitere Zunahme des Umsatzes und der Aktivität des Katalysators zur Folge hat. Eintrag 4 bis 7 zeigen, dass mit einer weiteren Steigerung der Verweilzeit durch Erhöhung der Katalysatormenge und Steigerung des Anlagendrucks sehr deutliche Umsatzzunahmen erzielt werden können.

- 20 Die Erfindung ist nicht auf eine der vorgeschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern in vielfältiger Weise abwandelbar.

Sämtliche aus den Ansprüchen, der Beschreibung, den Figuren und den Ausführungsbeispielen hervorgehenden Merkmale, Vorteile und Verfahrensschritte,  
 25 können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich sein.

## Bezugszeichen

	1	Massendurchflussregler
5	2	Kolbenpumpe
	3	Verdampfer
	4,5	Festbettreaktor
	6	Bypass
	7	Druckventil
10	8	Online-Gaschromatograph

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Dialkylcarbonats, bei welchem ein Alkanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff in Anwesenheit eines Kupfer-haltigen Katalysators, der auf einem Festphasenträger geträgert ist, umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**,
- 10     ▪ dass der Katalysator auf dem Festphasenträger unter Verfahrensbedingungen in einer flüssigen Katalysatorphase vorliegt, und
  - dass der Katalysator wenigstens eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung einen Schmelzpunkt kleiner 120°C aufweist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindestens eine Stickstoff(III)-Verbindung als *N*-Donorligand und/oder eine quarternisierte Stickstoff(III)-Verbindung als organisches Kation enthält, wobei die Stickstoff(III)-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von *N*-Alkylimidazolen, *N,N*-Dialkylaminopyridinen, *N*-Alkylpyrazolen oder *N*-Alkyl-pentaorgano-
- 25     guanidinen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung wenigstens einen lipophilen Substituenten aufweist.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der lipophile Substituent an der Stickstoff(III)-Verbindung vorgesehen ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass gasförmige Edukte mit der Katalysatorphase in Kontakt gebracht werden, und dass die Produkte über die Gasphase abgeführt werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator eine ionische Flüssigkeit ist, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung aus den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_4]$ ,  
15  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuBr}_4]$  oder den neutralen Komplexen  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Im}^{11})_4]$  ausgewählt ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass verzweigte und unverzweigte Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden.  
20
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 200 °C, bevorzugt von 70 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 75 °C bis  
25 120 °C und ganz besonders bevorzugt von 80 °C bis 115 °C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.  
30

12. Kupfer-haltiger Katalysator, der auf einem Festphasenträger geträgert ist, und der in einer Katalysatorphase vorliegt, die einen Schmelzpunkt kleiner 120 °C aufweist, und der wenigstens eine Kupfer-haltige Koordinationsverbindung umfasst, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung mindestens eine Stickstoff(III)-Verbindung als *N*-Donorligand und/oder eine quarternisierte Stickstoff(III)-Verbindung als organisches Kation enthält, wobei die Stickstoff(III)-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von *N*-Alkylimidazolen, *N,N*-Dialkylaminopyridinen, *N*-Alkylpyrazolen oder *N*-Alkyl-pentaorganoguanidinen.
13. Kupfer-haltiger Katalysator nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass, der Katalysator wenigstens einen lipophilen Substituenten aufweist.
14. Kupfer-haltiger Katalysator nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der lipophile Substituent an der Stickstoff(III)-Verbindung vorgesehen ist.
15. Kupfer-haltiger Katalysator nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator eine ionische Flüssigkeit ist, wobei die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung im Anion und/oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten ist.
16. Kupfer-haltiger Katalysator nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kupfer-haltige Koordinationsverbindung aus den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ ,  $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $[\text{DMIM}]_2[\text{CuBr}_4]$  oder den neutralen Komplexen  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Im}^{11})_4]$  ausgewählt ist.
17. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 12 bis 16 als Katalysator bei einer oxidativen Carbonylierung.

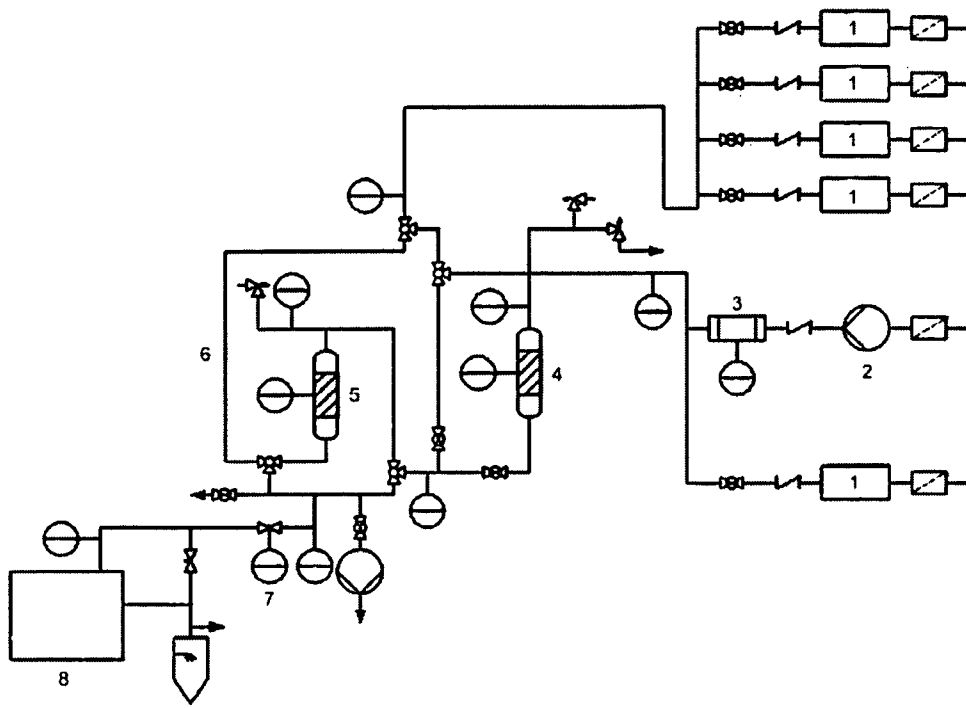


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/062679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J31/02 C07C68/00  
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 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, 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	US 2005/054868 A1 (STIBRANY ROBERT T [US] ET AL) 10 March 2005 (2005-03-10) paragraphs [0009], [0011], [0042]; claim 14	1-17
X	SASAKI, TAKEHIKO ET AL: "Immobilized metal ion-containing ionic liquids : Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 279(2), 200-209 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2008, XP002659817, Schema 1	12-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 September 2011	Date of mailing of the international search report 10/10/2011
--	--

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/EP2011/062679

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SASAKI T ET AL: "IMMOBILIZED METAL ION-CONTAINING IONIC LIQUIDS: PREPARATION, STRUCTURE AND CATALYTIC PERFORMANCE IN KHARASCH ADDITION REACTION", CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM; [6015D], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, no. 19, 21 May 2005 (2005-05-21), pages 2506-2508, XP009079807, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/B500349K Schema 1  -----	12-15
X	RAAB, V. ET AL: "Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC)", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 175(1-2), 51-63 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2001, XP002659818, Beispiele  -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/062679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005054868	A1 10-03-2005	WO 2005026097 A1	24-03-2005
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B01J31/02 C07C68/00  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01J C07C

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

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

EPO-Internal, 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	US 2005/054868 A1 (STIBRANY ROBERT T [US] ET AL) 10. März 2005 (2005-03-10) Absätze [0009], [0011], [0042]; Anspruch 14	1-17
X	SASAKI, TAKEHIKO ET AL: "Immobilized metal ion-containing ionic liquids : Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 279(2), 200-209 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2008, XP002659817, Schema 1	12-15



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

26. September 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/10/2011

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	<p>SASAKI T ET AL: "IMMOBILIZED METAL ION-CONTAINING IONIC LIQUIDS: PREPARATION, STRUCTURE AND CATALYTIC PERFORMANCE IN KHARASCH ADDITION REACTION", CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM; [6015D], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, Nr. 19, 21. Mai 2005 (2005-05-21), Seiten 2506-2508, XP009079807, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/B500349K Schema 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12-15
X	<p>RAAB, V. ET AL: "Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC)", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 175(1-2), 51-63 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2001, XP002659818, Beispiele</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/062679

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005054868 A1	10-03-2005	WO 2005026097 A1	24-03-2005
-----			