

(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  
12. Juni 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/048079 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07B 37/00**

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12993

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. November 2002 (20.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 59 270.1 3. Dezember 2001 (03.12.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RAMPF, Florian**  
[DE/DE]; Niehler Str. 59, 50733 Köln (DE). **ECKERT,**  
**Markus** [DE/DE]; Berrenrather Str. 455, 50937 Köln  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

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

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: METHOD FOR THE ARYLATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ARYLIERUNG VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the arylation of olefins. According to the inventive method, halogen aromates or aryl sulfonates are reacted with olefins in the presence of a palladium catalyst, a sterically demanding nitrogen base and a salt.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Arylierung von Olefinen durch Umsetzung von Halogenaromaten oder Arylsulfonaten mit Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, einer sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase in Gegenwart eines Salzes.



WO 03/048079 A2

### Verfahren zur Arylierung von Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Arylierung von Olefinen durch Umsetzung  
5 von Halogenaromaten oder Arylsulfonaten mit Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, einer sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase und in Gegenwart eines Salzes.

Viele Arylolefine besitzen als Feinchemikalien, UV-Absorber, Ausgangsprodukte für  
10 Polymere und Wirkstoffzwischenprodukte eine hohe industrielle Bedeutung.

Die Darstellung von Arylolefinen erfolgt häufig durch Palladium-katalysierte Kupplung von Iod- oder Bromaromaten, seltener Chloraromaten oder Arylsulfonaten, mit Olefinen. Aufgrund des hohen Preises und der durch die hohe  
15 Molmassen bedingten großen Abfallmengen ist der Einsatz von Iod- und Bromaromaten in technischem Maßstab nachteilig. Die leichter verfügbaren und daher günstigeren Chloraromaten zeigen jedoch vergleichsweise geringe Reaktivität.

Zapf und Beller (Chem. Eur. J. 2001, 7, 2908) beschreiben unter Anderem die  
20 Palladium-katalysierte Umsetzung von Chloraromaten mit Olefinen bei Temperaturen von 160°C und Zusatz von 20 mol-% von quarternären Ammoniumsalzen in Gegenwart einer Base. Dabei werden in 24 h Katalysatorumsatzzahlen (TON) von 850-1000 erreicht.

Nachteilig ist bei diesem Verfahren jedoch der hohe Bedarf an quarternären Ammoniumsalzen und die geringen Katalysatorumsatzfrequenzen (TOF) von max.  
25 42 pro Stunde.

Littke und Fu (J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6989) beschreiben ein Verfahren, in  
30 dem Chloraromaten mit Olefinen bei Raumtemperatur unter Verwendung von Palladium-dibenzylidenaceton ( $[Pd_2(dba)_3]$ ) und Tri-tert.-butylphosphin in Gegenwart von

- 2 -

Dicyclohexylmethyamin umgesetzt werden. Allerdings sind für das beschriebene Verfahren große Mengen an Palladiumkatalysator nötig, was die technische Anwendung unwirtschaftlich macht.

- 5 Es bestand daher das Bedürfnis ein Verfahren zu entwickeln, das die Kupplung von Halogenaromaten, insbesondere Chloraromaten mit Olefinen in effizienter Weise ermöglicht.

10 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Arylolefinen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



15 in der

n für eins oder zwei steht und

Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest und

20

X jeweils unabhängig für Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonat steht

- in Gegenwart eines Palladium-Katalysators

25

- mindestens einer sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase und

- mindestens eines Salzes

30

- mit Olefinen, die an der Doppelbindung mindestens ein Wasserstoff-Atom tragen

- 3 -

- gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmittel

umgesetzt werden.

- 5 Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass vom Rahmen der Erfindung beliebige Kombinationen von Vorzugsbereichen mitumfasst sind.

Ar steht im Rahmen der Erfindung beispielsweise und bevorzugt für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen oder heteroaromatische  
10 Reste mit 5 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können. Weiterhin können die carbo-  
cyclischen aromatischen Reste oder heteroaromatische Reste mit bis zu fünf gleichen  
15 oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Fluor, Nitro, Cyano, freies oder geschütztes Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl, -PO-[(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl]<sub>2</sub>, -PO-[(C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl]<sub>2</sub>, -PO-[(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl](C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl], Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)siloxyl oder Resten der allgemeinen Formel (II),

20



in der unabhängig voneinander

25 A fehlt oder für einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest steht und

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder NR<sup>1</sup> steht,

wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl  
30 bedeutet und

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

K für  $R^2$ ,  $OR^2$ ,  $NHR^3$  oder  $N(R^3)_2$  steht,

5 wobei  $R^2$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Halogenalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl und

$R^3$  jeweils unabhängig für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $N(R^3)_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest steht,

10

oder Resten der allgemeinen Formeln (IIIa-e)

A-K (IIIa)

15 A-SO<sub>2</sub>-K (IIIb)

A-B-SO<sub>2</sub> $R^2$  (IIIc)

A-SO<sub>3</sub>W (IIIId)

20

A-COW (IIIe)

in denen A, B, K und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen und W für OH, NH<sub>2</sub>, oder OM steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion bedeuten kann.

25

Alkyl bzw. Alkylen, bzw. Alkoxy, bedeutet im Rahmen der Erfindung jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkylen- bzw. Alkoxy-Rest, der gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-Reste weiter substituiert sein kann. Gleiches gilt für den Alkylenteil eines Arylalkyl-Restes.

30

Beispielsweise steht in allen Zusammenhängen bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Cyclohexyl und n-Hexyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Heptyl, n-Octyl oder iso-Octyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, weiter darüber hinaus z.B. für n-Decyl und n-Dodecyl und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> noch weiter darüber hinaus für n-Hexadecyl und n-Octadecyl.

Beispielsweise steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen in allen Zusammenhängen bevorzugt für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 2,3-Butylen und 1,4-Butylen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen darüber hinaus für 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,1-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,2-Cyclohexylen und 1,8-Octylen.

Beispielsweise steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy in allen Zusammenhängen bevorzugt für Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Propoxy, n-Butoxy und tert.-Butoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy darüber hinaus für Cyclohexyloxy.

Die allgemeine Bezeichnung Aryl als Substituent umfasst carbocyclische Reste und heteroaromatische Reste in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Rest mindestens jedoch ein Gerüstatom Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff sind. C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl steht beispielsweise und bevorzugt für Phenyl, Pyridyl, o-, m-, oder p-Tolyl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl darüber hinaus für Anthracenyl.

Gleiches gilt für den Arylteil eines Arylalkyl-Restes. C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl steht beispielsweise und bevorzugt für Benzyl.

Halogenalkyl bzw. Fluoralkyl bedeutet im Rahmen der Erfindung jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest, der mit einem, mehreren oder vollständig mit Halogenatomen unabhängig

voneinander ausgewählt aus der Gruppe Fluor-, Chlor-, oder Brom bzw. Fluor substituiert sein können.

5 Beispielsweise und bevorzugt steht C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, in allen Zusammenhängen bevorzugt für Trifluormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl und Nonafluorbutyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Fluoralkyl für Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl und Nonafluorbutyl.

10 Geschütztes Formyl bedeutet einen Formyl-Rest, der durch Überführung in ein Aminoal, Acetal oder ein gemischtes Aminoalacetal geschützt ist, wobei die Aminoale, Acetale und gemischten Aminoalacetale acyclisch oder cyclisch sein können.

15 Beispielsweise und bevorzugt steht geschütztes Formyl für einen 1,1-(2,5-Dioxy)-cyclopentyl-Rest.

Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in der

n = eins ist und

20

Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht und der ausgewählt ist aus der Gruppe Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Pyridinyl, Oxazolyl, Thiophen-yl, Benzofuran-yl, Benzothiophen-yl, Dibenzofuran-yl, Dibenzothiophen-yl, Furanyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, 25 Triazolyl und Chinolinyl, der weiterhin mit keinem, einem, zwei oder drei Resten pro Cyclus weiter substituiert sein kann, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe

30 Fluor, Nitro, Cyano, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, CO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, und

X für Chlor, Brom, Iod, Trifluormethansulfonyloxy oder Nonafluorbutansulfonyloxy steht.

5. Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in der

n = eins ist und

- 10 Ar für einen Phenyl-Rest steht, der mit keinem, einem, zwei oder drei Resten weiter substituiert sein kann, die jeweils voneinander unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe

- 15 Fluor, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Acetyl, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> und

X für Chlor oder Brom steht.

Ganz besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt:

- 20 p-Trifluormethylchlorbenzol, o-Trifluormethylchlorbenzol, m-Trifluormethylchlorbenzol, 3,5-Bis-trifluormethylchlorbenzol, o-Cyanochlorbenzol, p-Chlorbenzaldehyd.

- 25 Als Palladiumkatalysator werden beispielsweise und bevorzugt Palladiumkomplexe eingesetzt.

Palladiumkomplexe können beispielsweise aus Palladium-Verbindungen und geeigneten Liganden in der Reaktionslösung erzeugt werden, oder in Form bereits isolierter Palladium-Komplexe eingesetzt werden.



Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als isolierte Palladium-Komplexe beispielsweise Palladium-Komplexe geeignet, die als Liganden Phosphorverbindungen wie z.B. Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Mischungen davon, bevorzugt Phosphine enthalten.

5

Als Palladium-Komplexe, die als Liganden Phosphorverbindungen enthalten können beispielsweise und bevorzugt solche der allgemeinen Formel (IV) verwendet werden,



10 in der

L für jeweils eine Monophosphorverbindung oder

L<sub>2</sub> zusammen für ein Diphosphorverbindung und

15

An für ein Anion, bevorzugt für Chlorid, Bromid, Iodid, Acetat, Propionat, Allyl oder Cyclopentadienyl steht.

oder solche der allgemeinen Formel (IVb)

20



in der n für 2, 3 oder 4 und

25

in der

L jeweils für eine Monophosphorverbindung oder ein halbes Äquivalents einer Diphosphorverbindung stehen kann.

30

Monophosphorverbindungen sind beispielsweise und bevorzugt solche der allgemeinen Formel (Va)



in der

5

E jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $R^4$  fehlen oder für Sauerstoff stehen und die Reste  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^5$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Ferrocenyl stehen, wobei

10

$R^5$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Chlor, Fluor-,  $N(C_1-C_6-Alkyl)_2$ ,  $CO_2-(C_1-C_6-Alkyl)$ ,  $-CON(C_1-C_6-Alkyl)_2$ , Cyano- oder  $CO(C_1-C_6-Alkyl)$  steht.

15

Besonders bevorzugte Monophosphorverbindungen sind solche der allgemeinen Formel (Va), in der E fehlt und  $R^4$  für unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^5$  substituiertes Phenyl- oder Naphtyl- oder Ferrocenyl stehen, wobei

20

$R^5$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Chlor oder Fluor steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Monophosphorverbindungen sind solche der allgemeinen Formel (Va), in der E fehlt

25

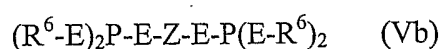
und zwei oder drei der Reste  $R^4$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl und keiner oder ein Rest  $R^4$  für unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^5$  substituiertes Phenyl- oder Naphtyl- steht, wobei

$R^5$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Chlor oder Fluor steht.

30

Noch weiter bevorzugt sind als Monophosphorverbindungen Tri-(tert.-butyl)phosphin, Phenyl-di(tert.-butyl)phosphin und Ferrocenyl-di-(tert.-butyl)phosphin.

5 Diphosphorverbindungen können beispielsweise und bevorzugt solche der allgemeinen Formel (Vb) sein,



in der

10

E jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $R^6$  und Z fehlt oder für Sauerstoff steht und

15

die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder für unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^7$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Heteroaryl mit 5 bis 12 Gerüstkohlenstoffatomen stehen, wobei

$R^7$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Fluor- oder Cyano- und

20

Z für einen unsubstituierten oder substituierten Rest aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexyl, 1,1'-Ferrocenyl, 1,2-Ferrocenyl, 2,2'-(1,1'-Binaphtyl) und 1,1'-Biphenyl steht.

25

Bevorzugte Diphosphorverbindungen sind 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan, 1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl.

Bevorzugt werden Komplexe eingesetzt, die als Liganden Monophosphorverbindungen enthalten.

30

Bevorzugte isolierte Palladiumkomplexe sind Palladium(II)bis(tri-*t*-butylphosphin)-dichlorid, Palladium(II)bis-di-*tert*.-butylphenylphosphindichlorid, Palladium(II)bis-di-*tert*.-butylferrocenylphosphindichlorid, Palladium(0)tricyclohexylphosphandiallyl-ether-Komplex, Palladium(0)bistricyclohexylphosphan.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Palladiumkatalysatoren Palladiumkomplexe bevorzugt, die aus Palladium-Verbindungen und Liganden in der Reaktionslösung erzeugt werden.

10

Als Palladiumverbindungen können beispielsweise und bevorzugt eingesetzt werden  $\text{Pd}_2(\text{dibenzylidenaceton})_3$  oder Allylpalladiumchlorid oder -bromid oder solche der allgemeinen Formel (VIa),



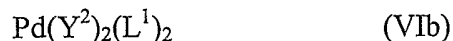
15

in der

$\text{Y}^1$  für ein Anion, bevorzugt für Chlorid, Bromid, Acetat, Propionat, Nitrat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Acetylacetonat, Allyl oder Cyclopentadienyl steht,

20

oder Palladiumverbindungen der allgemeinen Formel (VIb)



in der

25

$\text{Y}^2$  für ein Anion, bevorzugt Chlorid, Bromid, Acetat, Methansulfonat, Nonafluorbutansulfonat oder Trifluormethansulfonat Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat steht und

30

$\text{L}^1$  jeweils für ein Nitril, bevorzugt Acetonitril, Benzonitril oder Benzylnitril, oder ein Olefin, bevorzugt Cyclohexen oder Cycloocten, steht, oder

(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> zusammen für ein Diolefin, bevorzugt Norbornadien oder 1,5-Cyclooctadien steht,

oder Palladiumverbindungen der allgemeinen Formel (VIc)

5



wobei

Y<sup>3</sup> für ein Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid steht und

10

M für Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium oder organisches Ammonium steht.

Bevorzugt sind als Palladiumverbindungen Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II) bromid, Palladium(II)propionat, Palladium(II)acetylacetonat, Lithium-, Natrium- oder Kaliumtetrachloropalladat, Palladium(II)chloridbisbenzonitril, Palladium(II)chloridbisacetonitril.

Bevorzugt werden für die Erzeugung von Palladiumkomplexen in der Reaktionslösung als Liganden Phosphorverbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (Vb) verwendet, wobei Monophosphorverbindungen der allgemeinen Formel (Va) noch weiter bevorzugt sind. Die genannten Vorzugsbereiche gelten dabei in gleicher Weise.

Das molare Verhältnis von Phosphor zu Palladium in der Reaktionsmischung kann beispielsweise 1:1 bis 10:1 betragen, 2:1 bis 5:1 ist bevorzugt, besonders bevorzugt ist 3:1 bis 4:1.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann das molare Verhältnis von auszutauschendem X in Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu Palladium beispiels-

30

weise 10 bis 20000 betragen, bevorzugt ist ein Verhältnis von 100 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart mindestens einer, bevorzugt  
5 einer, sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase durchgeführt.

Sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen sind beispielsweise Amine der allgemeinen Formel



In der  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl stehen oder jeweils zwei oder drei der Reste  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  mit dem Stickstoffatom einen mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 4  
15 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Cyclus bilden kann,

wobei die Auflage gilt, dass ein, zwei oder drei der Reste  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$ , bevorzugt zwei oder drei jeweils unabhängig voneinander entweder über ein tertiäres oder quartäres  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden sind oder für einen  
20 Aryl-Rest stehen, der einfach oder zweifach, bevorzugt zweifach in den ortho-Positionen substituiert ist.

Reste, die über ein tertiäres oder quartäres  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom an den Stickstoffatom gebunden sein können, sind beispielsweise und bevorzugt Isopropyl, sec.-  
25 Butyl, tert.-Butyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptyl.

Aryl-Reste die einfach oder zweifach in den ortho-Positionen substituiert sind, sind beispielsweise o-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Ethyl-6-methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, o-Anisyl und 2,6-Dimethoxyphenyl.

- 5 Monocyclische Heterocyclen im Sinne der Erfindung sind beispielsweise N-Methyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und N-Methyl-2,5-dimethylpyrrolidin.

Sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen sind weiterhin N-heteroaromatische Verbindungen, die in beiden ortho-Positionen zum Stickstoff substituiert sind.

10

Bevorzugt sind das 2,6-disubstituierte Pyridine wie beispielsweise 2,6-Lutidin, 2,6-Diethylpyridin, 2,6-Diisopropylpyridin, 2,6-Dimethoxypyridin, 2,6-Di-tert. Butylpyridin.

- 15 Ganz besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren als sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen Ethyldiisopropylamin, Triisopropylamin, Diisopropylanilin, Triisobutylamin, Ethyldiisobutylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dicyclohexyethylamin, Cyclohexyldiethylamin, Cyclohexyldimethylamin und 2,6-Bisdiisopropylpyridin eingesetzt,

20

von denen

Dicyclohexylmethylamin, Dicyclohexyethylamin, Cyclohexyldimethylamin weiter bevorzugt sind.

- 25 Die Menge der eingesetzten Base kann z.B. das 0,2- bis 200-fache, bevorzugt das 1- bis 3-fache und noch weiter bevorzugt das 1,0- bis 1,2-fache, bezogen auf die molare Menge der aromatischen Verbindung der allgemeinen Formel (I) sein.

- 30 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die sterisch anspruchsvolle Stickstoffbase in Kombination mit einer anderen Base eingesetzt werden. Dazu können beispielsweise 1 bis 95 %, der Menge an sterisch anspruchs-

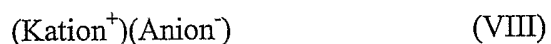
voller Stickstoffbase durch eine nicht sterisch anspruchsvolle Stickstoffbase ersetzt werden.

5 Nicht sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylate wie beispielsweise Acetate, Propionate, Benzoate, Alkali und Erdalkalimetall-Carbonate, -Hydrogencarbonate, -Phosphate, -Hydrogenphosphate, -Hydroxide. Alkalimetalle sind bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium, Erdalkalimetalle bevorzugt Calcium, Magnesium und Barium.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart mindestens eines, bevorzugt eines Salzes, durchgeführt.

Als Salze sind für das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise und bevorzugt Salze der allgemeinen Formel (VIII) geeignet,

15



in der

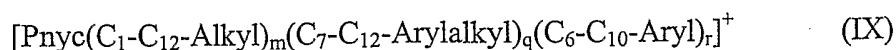
20

(Kation<sup>+</sup>) für substituierte Ammonium, Phosphonium oder Arsonium-Kationen oder Alkalimetallionen und

(Anion<sup>-</sup>) für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht.

25

Bevorzugt steht (Kation<sup>+</sup>) für Kationen der allgemeinen Formel (IX)



in der

30

Pnyc für Stickstoff, Phosphor oder Arsen, bevorzugt für Stickstoff steht und



$(m+q+r) = 4$  ergibt.

Besonders bevorzugt steht (Kation<sup>+</sup>) für Tetrabutylammonium, Tetraphenylammonium, Tetraphenylphosphonium, Tetrabutylphosphonium.

5

Bevorzugt steht (Anion<sup>-</sup>) für Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanat, Thiocyanat, Acetat, Hydroxid, Nitrat, Hydrogensulfat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Tosylat, und Triflat, besonders bevorzugt für Chlorid, Bromid, Iodid.

10

Ganz besonders bevorzugte Salze sind Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetraphenylammoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumbromid oder Mischungen davon.

15

Noch weiter bevorzugt ist Tetrabutylammoniumbromid.

20

Die Salze können beispielsweise in Mengen von 0,01 – 100 mol-% bezogen auf die die theoretische Ausbeute limitierende Verbindung (Arylverbindung der allgemeinen Formel (I) oder das Olefin) eingesetzt werden, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 15 mol-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 mol-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2 mol-% eingesetzt werden.

Größere Mengen wie auch Salzschnmelzen sind möglich, aber unwirtschaftlich.

25

Als Olefine, die an der Doppelbindung mindestens ein Wasserstoff-Atom tragen, können beispielsweise solche der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden,



30

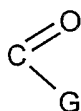
in der unabhängig voneinander

$R^{11}$  für Wasserstoff oder Methyl und

$R^{12}$  für Wasserstoff oder Methyl und

5  $R^{13}$  stehen kann für Wasserstoff, Cyano,  $SO_3M$ ,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen oder heteroaromatische Reste mit 5 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus  
10 der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können

oder für Reste der allgemeinen Formel (XI)



(XI)

15 wobei

G für OM, OH,  $NH_2$ ,  $OR^{14}$ ,  $NHR^{14}$  oder  $N(R^{14})_2$  steht und  $R^{14}$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl oder

20  $N(R^{14})_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest wie zum Beispiel Morpholino, Pyrrolidino oder Piperidino, steht und wobei M für ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion stehen kann.

25 Die carbocyclischen aromatischen Reste und heteroaromatischen Reste können in gleicher Weise substituiert sein, wie unter den aromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beschrieben.

Bevorzugte Beispiele für Olefine der allgemeinen Formel (X) sind Ethen, Propen, Buten, 1,1,1-Trifluor-2-propen, gegebenenfalls substituierte Vinyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aromaten wie Styrol oder die isomeren Vinylnaphthaline, 2-, 3- oder 4-Fluorstyrol, 2-, 3- oder 4-Chlorstyrol, 2-, 3- oder 4-Bromstyrol, 2-, 3- oder 4-Iodstyrol, 2-, 3- oder 4-Cyanostyrol, 2-, 3- oder 4-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxystyrol wie 2-, 3- oder 4-Methoxystyrol, 2-, 3- oder 4-Nitrostyrol, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester wie 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäuremethylester, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylester wie 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäurephenylester, 2-, 3- oder 4-Styrolsulfonsäure bzw. deren Salze, 3- oder 4-Vinylphthalsäure, 3- oder 4-Vinylphthalsäuredi-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester wie 3- oder 4-Vinylphthalsäuredimethylester, 3- oder 4-Vinylphthalsäuredi-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylester wie 3- oder 4-Vinylphthalsäurediphenylester, 3- oder 4-Vinylphthalsäureanhydrid, Vinylhetaryle wie N-Vinylimidazol oder 2- oder 4-Vinylpyridin, ferner Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-2-ethyl-hexylester, Acrylsäureamid, Vinylsulfonsäure und deren Sulfonate. .

Als Olefine mit mindestens einem Wasserstoff-Substituenten ganz besonders bevorzugt sind Ethylen, Propen, Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäure(2-ethylhexyl)ester, Acrylsäureamid, 1,1,1-Trifluor-2-propen und Styrol, wobei Acrylnitril, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureamid und Styrol noch weiter bevorzugt sind.

Die Menge des eingesetzten Olefins kann beispielsweise das 0,2 bis 200-fache (bei Verwendung als Lösungsmittel) bezogen auf die molare Menge der aromatischen Verbindung der allgemeinen Formel (I) sein, das 0,5- bis 5-fache ist bevorzugt, das 0,8- bis 1,2-fache ist ganz besonders bevorzugt. Noch weiter bevorzugt ist das 0,9- bis 1,0-fache.

Werden aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder Olefine der allgemeinen Formel (X) verwendet, die freie Säuregruppe wie z.B. Sulfonsäure- oder

Carbonsäuregruppen tragen, so ist die Menge der eingesetzten Base, sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase oder der nicht sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase entsprechend zu erhöhen.

- 5 Gegebenenfalls wird erfindungsgemäßes Verfahren in Gegenwart von Lösungsmittel, bevorzugt in Gegenwart von aprotischem Lösungsmittel, besonders bevorzugt in Gegenwart von dipolar aprotischem Lösungsmittel durchgeführt.

Bevorzugte aprotische Lösungsmittel sind

10

Ether wie z.B. Dioxan, THF, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykoldimethylether.

15

Amidische Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder Dimethylacetamid.

Sulfoxide und Sulfone wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon oder Mischungen solcher Lösungsmittel.

20

Nitrile wie z.B. Acetonitril, Benzonitril und Benzylnitril, Ketone wie z.B. Dimethylketon, Diethylketon, Methyl-tert.-butylketon.

25

Die Menge des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels kann beispielsweise 50 ml bis 5000 ml bevorzugt 100 bis 500 ml pro Mol der aromatischen Verbindung der allgemeinen Formel (I) sein.

Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel 20°C bis 200°C, bevorzugt 80 bis 150°C und besonders bevorzugt 100°C bis 140 °C betragen.

30

Die Reaktion kann beispielsweise bei 0,2 bis 100 bar durchgeführt werden, bevorzugt ist Normaldruck.

Die Reaktionsdauer kann beispielsweise 0,2 h bis 72 Stunden betragen, 1 bis 10 h sind bevorzugt.

- 5 Die Reaktion wird bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgase kommen beispielsweise Stickstoff und Edelgase wie beispielsweise Argon oder Mischungen solcher Gase in Frage.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man in einem Reaktionsgefäß die aromatische Verbindung der allgemeinen Formel (I) zusammen mit dem Olefin, der Base, dem Salz, dem Liganden, und der Palladiumverbindung in einem Reaktionsgefäß unter Schutzgas vor und erwärmt den Ansatz unter Rühren auf die Reaktionstemperatur. Nach beendeter Reaktion gießt man die
- 15 Mischung auf Wasser. Feste Produkte fallen dann aus und können abgesaugt und z.B. mit Wasser gewaschen werden. Flüssige Produkte können mit einem organischen, mit Wasser nicht oder wenig mischbaren Lösungsmittel extrahiert und beispielsweise destillativ aufgearbeitet werden.
- 20 Feste Produkte können gegebenenfalls z.B. durch Umkristallisieren oder Umfällen weiter gereinigt werden.

Es kann von Vorteil sein, die Reaktion dosierkontrolliert durchzuführen, indem man im Lauf der Reaktion das Olefin bei Reaktionstemperatur zudosiert.

25

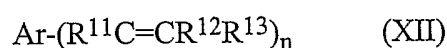
Es kann von Vorteil sein, gewisse Mengen eines Radikalinhibitor, wie z.B. 2,6-Di-tert.-butylphenol zuzusetzen um radikalische Nebenreaktionen zu vermeiden.

- Alternativ kann auch der Palladiumkatalysator erst im Verlauf der Reaktion
- 30 zugegeben werden oder durch Zugabe von Ligand oder Palladiumverbindung im

Lauf der Reaktion erzeugt werden. Auch die simultane Zudosierung von Olefinen und Palladiumkatalysator bzw. Ligand bzw. Palladiumverbindung ist möglich.

5 Es ist von Vorteil, bei der Aufarbeitung eine schwach saure wässrige Lösung zu verwenden um gegebenenfalls verbleibende Base als Salz zu binden. Die Base kann beispielsweise durch Alkalisieren und Extrahieren der Waschflüssigkeit mit einem organischen Lösungsmittel zurückgewonnen werden.

10 Auf erfindungsgemäße Weise werden Arylolefine der allgemeinen Formel (XII) erhalten

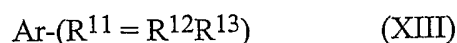


in der

15 Ar und n die unter der allgemeinen Formel (I) und  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  die unter der allgemeinen Formel (X) genannte Bedeutung besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Arylacrylsäurederivaten der allgemeinen Formel (XIII)

20



in der

25 Ar die unter der allgemeinen Formel (I) und  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  die unter der allgemeinen Formel (X) angegebene Bedeutung besitzt und  $\text{R}^{13}$  für Cyano oder Reste der allgemeinen Formel (XI) mit der dort genannten Bedeutung steht.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der leichten Durchführbarkeit und den hohen Ausbeuten an aromatischen Olefinen. Weiterhin werden hohe Katalysatorumsatzzahlen (TON) von über 100 Mol Halogenaromat/Mol Palladium-Katalysator sowie hohe Katalysatorumsatzraten von über 50 pro Stunde (TOF) erreicht.

30

## **Beispiele**

### **Beispiel 1**

Synthese von 3-Trifluormethylzimtamid (Methode I)

5

In einem Schlenkgefäß werden 0,512 g (7,2 mmol) Acrylamid, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,08 g (6 mmol) 3-Chlorbenzotrifluorid und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 120°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt isoliert. Gelbliches Öl, Ausbeute: 917 mg (71 % d. Th.)

15

### **Beispiel 2**

Synthese von 3-Trifluormethylzimtamid (Methode II)

In einem Schlenkgefäß werden 0,181 g (2,55 mmol) Acrylamid, 9,7 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 0,675 mg (3 µmol) Palladiumacetat und 2,67 mg (12 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 0,542 g (3 mmol) 3-Chlorbenzotrifluorid und 0,637 ml (3 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 2,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 3 h wird die Ausbeute über HPLC bestimmt: 64 % (TON 544, TOF 181 /h).

25

### **Beispiel 3**

Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode I)

30 In einem Schlenkgefäß werden 0,512 g (7,2 mmol) Acrylamid, 23,2 mg (72 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 3,2 mg (14,4 µmol) Palladiumacetat und 12,8 mg (58 µmol) Phenyl-di(t-

butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,56 g (8,63 mmol) 4-Chlorbenzotrifluorid und 1,83 ml (8,63 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 4 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 110°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 24 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen, das feste Produkt abgesaugt und mit ca. 50 ml Wasser gewaschen. Farbloser Feststoff, Ausbeute nach dem Trocknen 1,47 g (94,8 % d. Th.).

#### **Beispiel 4**

Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode (II))

10

Wie Beispiel 6, jedoch wurden nur 1,6 mg (7,2 µmol) Palladiumacetat und 6,4 mg (29 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingesetzt. Dabei wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und bereits nach nur 4 Stunden eine Ausbeute von 1,36 g (88 % d.Th.; TON 880; TOF 220 / h) erhalten.

15

#### **Beispiel 5**

Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode (III))

20

In einem Schlenkgefäß werden 0,178 g (2,5 mmol) Acrylamid, 10 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 1,2 mg (6 µmol) Palladiumacetat und 4,8 mg (24 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 0,541 g (3 mmol) 4-Chlorbenzotrifluorid und 0,754 g (3,6 mmol) Dicyclohexylethylamin sowie 2 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h werden 200 µl der Reaktionslösung entnommen und mit 3,8 ml Methyl-tert.-butylether verdünnt. Dann wird die Probe mit HPLC untersucht. Ausbeute: 100 %, zum gewünschten Produkt.

25



**Beispiel 6**

## Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode (IV))

5 In einem Schlenkgefäß werden 0,178 g (2,5 mmol) Acrylamid, 10 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 1,2 mg (6 µmol) Palladiumacetat und 4,8 mg (24 µmol) Phenyl-di(t-butyl)-phosphan eingewogen. Dann werden 0,541 g (3 mmol) 4-Chlorbenzotrifluorid und 0,559 g (3,6 mmol) Cyclohexyldiethylamin sowie 2 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h werden 200 µl der Reaktionslösung entnommen und mit 3,8 ml 10 Methyl-tert.-butylether verdünnt. Dann wird die Probe mit HPLC untersucht. Ausbeute: 100 %, zum gewünschten Produkt.

**Beispiel 7**

## Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode (V))

15 In einem Schlenkgefäß werden 0,178 g (2,5 mmol) Acrylamid, 10 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 1,2 mg (6 µmol) Palladiumacetat und 4,8 mg (24 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 0,541 g (3 mmol) 4-Chlorbenzotrifluorid und 0,458 g (3,6 mmol) Cyclohexyldimethylamin sowie 2 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h werden 200 µl der Reaktionslösung entnommen und mit 3,8 ml 20 Methyl-tert.-butylether verdünnt. Dann wird die Probe mit HPLC untersucht. Ausbeute: 100 %, zum gewünschten Produkt.

**Beispiel 8**

## Synthese von 4-Trifluormethylzimtamid (Methode (VI))

25 In einem Schlenkgefäß werden 0,178 g (2,5 mmol) Acrylamid, 10 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 1,2 mg (6 µmol) Palladiumacetat und 4,8 mg (24 µmol) Phenyl-di(t-butyl)-phosphan eingewogen. Dann werden 0,541 g (3 mmol) 4-Chlorbenzotrifluorid und 0,465 g (3,6 mmol) Ethyldiisopropylamin sowie 2 ml Dimethylacetamid zugegeben. 30

Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h werden 200 µl der Reaktionslösung entnommen und mit 3,8 ml Methyl-tert.-butylether verdünnt. Dann wird die Probe mit HPLC untersucht. Ausbeute: 96 %, zum gewünschten Produkt.

5

### **Beispiel 9**

Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)zimtamid (Methode I)

10 In einem Schlenkgefäß werden 0,512 g (7,2 mmol) Acrylamid, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,49 g (6 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-chlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen, das  
15 feste Produkt abgesaugt und mit ca. 50 ml Wasser gewaschen. Hellgrauer Feststoff, Ausbeute nach dem Trocknen 1,63 g (96 % d. Th.).

### **Beispiel 10**

Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)zimtamid (Methode II)

20

In einem Schlenkgefäß werden 0,181 g (2,55 mmol) Acrylamid, 9,7 mg (30 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 0,675 mg (3 µmol) Palladiumacetat und 2,67 mg (12 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 0,542 g (3 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-chlorbenzol und 0,637 ml (3 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 2,5 ml  
25 Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 3 h wird die Ausbeute über HPLC bestimmt: 99 % (TON 723, TOF 241 /h).

**Beispiel 11**

## Synthese von 3-Cyano-4-trifluormethylzimtamid

In einem Schlenkgefäß werden 0,512 g (7,2 mmol) Acrylamid, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,23 g (6 mmol) 3-Cyano-4-trifluormethylchlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen, das feste Produkt abgesaugt und mit ca. 50 ml Wasser gewaschen. Hellgrauer Feststoff, Ausbeute nach dem Trocknen 1,26 g (87 % d. Th.).

**Beispiel 12**

## Synthese von 3-Methyl-4-trifluormethylzimtamid

In einem Schlenkgefäß werden 0,512 g (7,2 mmol) Acrylamid, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,17 g (6 mmol) 3-Methyl-4-trifluormethylchlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen, das feste Produkt abgesaugt und mit ca. 50 ml Wasser gewaschen. Hellgrauer Feststoff, Ausbeute nach dem Trocknen 1,29 g (92,8 % d. Th.).

**Beispiel 13**

## Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)zimtsäuremethylester

In einem Schlenkgefäß werden 0,619 g (7,2 mmol) Acrylsäuremethylester, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,49 g (6 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)chlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie

3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt isoliert. Gelblicher, kristalliner Feststoff, Ausbeute: 1,34 g (97 % d. Th.).

#### **Beispiel 14**

Synthese von 3-Cyano-4-trifluormethylzimtsäuremethylester

10 In einem Schlenkgefäß werden 0,619 g (7,2 mmol) Acrylsäuremethylester, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,23 g (6 mmol) 3-Cyano-4-trifluormethylchlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 15 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt isoliert. Gelblicher, kristalliner Feststoff, Ausbeute: 1,31 g (85,5 % d. Th.).

#### **Beispiel 15**

Synthese von 3-Methyl-4-trifluormethylzimtsäuremethylester

In einem Schlenkgefäß werden 0,619 g (7,2 mmol) Acrylsäuremethylester, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,17 g (6 mmol) 3-Methyl-4-trifluormethylchlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das

Produkt isoliert. Gelblicher, kristalliner Feststoff. Ausbeute: 86 %, zwei Produkte im Verhältnis 99:1 (trans/cis-Produkt).

### **Beispiel 16**

#### 5     Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)zimtsäurenitril

In einem Schlenkgefäß werden 0,382 g (7,2 mmol) Acrylonitril, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,49 g (6 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-chlorbenzol und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt  
15     isoliert. Oranges Öl, Ausbeute: 69 %.

### **Beispiel 17**

#### Synthese von 3-Trifluormethyl-trans-stilben

20     In einem Schlenkgefäß werden 0,745 g (7,2 mmol) Styrol, 38,7 mg (120 µmol) NBu<sub>4</sub>Br, 6,7 mg (30 µmol) Palladiumacetat und 26,7 mg (120 µmol) Phenyl-di(t-butyl)phosphan eingewogen. Dann werden 1,08 g (6 mmol) 3-Chlorbenzotrifluorid und 1,53 ml (7,2 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 3,5 ml Dimethylacetamid zugegeben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt  
25     gerührt. Nach 4 h wird der Inhalt auf 30 ml Wasser gegossen und das Produkt mit t-Butylmethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt isoliert. Gelblicher, kristalliner Feststoff, Ausbeute: 1,43 g (96 % d. Th.)

**Beispiel 18**

## Synthese von 4-Methoxyphenylzintamid

In einem Schlenkgefäß werden 0,181 g (2,55 mmol) Acrylamid, 9,7 mg (30  $\mu$ mol)  
5 NBu<sub>4</sub>Br, 0,068 mg (0,3  $\mu$ mol) Palladiumacetat und 0,27 mg (1,2  $\mu$ mol) Phenyl-di-  
butylphosphan eingewogen. Dann werden 0,561 g (3 mmol) 4-Bromanisol und  
0,637 ml (3 mmol) Dicyclohexylmethylamin sowie 2,5 ml Dimethylacetamid zuge-  
geben. Das Schlenkgefäß wird in ein Heizbad von 130°C gestellt und der Inhalt  
gerührt. Nach 3 h wird die Ausbeute über HPLC bestimmt: 100 % Ausbeute (TON  
10 8500, TOF 2833 /h); zwei isomere Produkte im Verhältnis 61 / 39.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Arylolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass

5 - aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der

10

n für eins oder zwei steht und

Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest und

15

X jeweils unabhängig für Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonat steht

- in Gegenwart eines Palladium-Katalysators

20

- mindestens einer sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase und

- mindestens eines Salzes

25

- mit Olefinen, die an der Doppelbindung mindestens ein Wasserstoff-Atom tragen

umgesetzt werden.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gegenwart von Lösungsmittel durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gegenwart von dipolar aprotischem Lösungsmittel durchgeführt wird.

5

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I)

Ar steht für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen oder heteroaromatische Reste mit 5 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sind, wobei

15

die carbocyclischen aromatischen Reste oder heteroaromatische Reste mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sind, ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Fluor, Nitro, Cyano, freies oder geschütztes Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl, -PO-[(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl]<sub>2</sub>, -PO-[(C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl]<sub>2</sub>, -PO-[(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl](C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl], Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)siloxyl oder Resten der allgemeinen Formel (II),

20

A-B-D-K

(II)

25

in der unabhängig voneinander

A fehlt oder für einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest steht und

30

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder NR<sup>1</sup> steht,



- 32 -

wobei  $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl bedeutet und

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

5

K für  $R^2$ ,  $OR^2$ ,  $NHR^3$  oder  $N(R^3)_2$  steht,

wobei  $R^2$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Halogenalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl und

10

$R^3$  jeweils unabhängig für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_5$ -Arylalkyl oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $N(R^3)_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest steht,

15

oder Resten der allgemeinen Formeln (IIIa-e)

A-K (IIIa)

A-SO<sub>2</sub>-K (IIIb)

20

A-B-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> (IIIc)

A-SO<sub>3</sub>W (IIId)

25

A-COW (IIIe)

in denen

A, B, K und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen und W für OH, NH<sub>2</sub>, oder OM steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes

30

Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion bedeutet und

5 X für Chlor, Brom, Iod, Trifluormethansulfonyloxy oder Nonafluorbutansulfonyloxy steht.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Verbindungen solche der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, in der

10

n = eins ist und

15 Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht, ausgewählt aus der Gruppe Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Pyridinyl, Oxazolyl, Thiophen-yl, Benzofuranyl, Benzothiophen-yl, Dibenzofuran-yl, Dibenzothiophen-yl, Furanyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Triazolyl und Chinolinyl, und der weiterhin mit keinem, einem, zwei oder drei Resten pro Cyclus weiter substituiert sein kann, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe

20

Fluor, Nitro, Cyano, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, CO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, und

25

X für Chlor, Brom, Iod, Trifluormethansulfonyloxy oder Nonafluorbutansulfonyloxy steht.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I)

X für Chlor steht.

5

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Palladiumkatalysatoren Palladiumkomplexe eingesetzt werden.

- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Palladiumkatalysatoren Palladiumkomplexe eingesetzt werden, die aus Palladium-Verbindungen und Phosphorverbindungen in der Reaktionslösung erzeugt werden.

- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphorverbindungen Monophosphorverbindungen der allgemeinen Formel (Va) eingesetzt werden,



20

in der

E jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $\text{R}^4$  fehlen oder für Sauerstoff stehen und

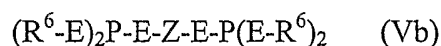
25

die Reste  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $\text{R}^5$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Ferrocenyl stehen, wobei

30

$\text{R}^5$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoxy, Chlor, Fluor-,  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl)<sub>2</sub>,  $\text{CO}_2$ -( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl),  $-\text{CON}(\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl)<sub>2</sub>, Cyano- oder  $\text{CO}(\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl) steht oder

Diphosphorverbindungen der allgemeinen Formel (Vb) eingesetzt werden,



5 in der

E jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $R^6$  und Z fehlt oder für Sauerstoff steht und

10 die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder für unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^7$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Heteroaryl mit 5 bis 12 Gerüstkohlenstoffatomen stehen, wobei

15  $R^7$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Fluor- oder Cyano- und

Z für einen unsubstituierten oder substituierten Rest aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,1'-Ferrocenylen, 1,2-Ferrocenylen, 2,2'-(1,1'-Binaphtylen) und 1,1'-Biphenylen steht.

20

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphorverbindungen Tri-(tert.-butyl)phosphin, Phenyl-di-(tert.-butyl)phosphin und Ferrocenyl-di-(tert.-butyl)phosphin verwendet werden.

25

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Phosphor zu Palladium in der Reaktionsmischung 1:1 bis 10:1 beträgt.

30

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Phosphor zu Palladium in der Reaktionsmischung 3:1 bis 4:1 beträgt.
- 5 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von X in Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu Palladium 10 bis 20000 beträgt.
- 10 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen Amine der allgemeinen Formel eingesetzt werden,



15 in der

$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl stehen oder jeweils zwei oder drei der Reste  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  mit dem Stickstoffatom einen mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Cyclus bilden kann,

25 wobei die Auflage gilt, dass ein, zwei oder drei der Reste  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander entweder über ein tertiäres oder quartäres  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden sind oder für einen Aryl-Rest stehen, der einfach oder zweifach, in den ortho-Positionen substituiert ist oder

30 N-heteroaromatische Verbindungen, die in beiden ortho-Positionen zum Stickstoff substituiert sind.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen Ethyldiisopropylamin, Triisopropylamin, Diisopropylanilin, Triisobutylamin, Ethyldiisobutylamin, Dicycloheylmethylamin, Dicyclohexyethylamin, Cyclohexyldiethylamin, Cyclohexyldimethylamin und Bis-diisopropylpyridin eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Salze solche der allgemeinen Formel (VIII) eingesetzt werden,
- $(\text{Kation}^+)(\text{Anion}^-)$  (VIII)
- in der
- (Kation<sup>+</sup>) für substituierte Ammonium, Phosphonium, Arsoniumkationen oder Alkalimetallionen steht, und
- (Anion<sup>-</sup>) für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Salze Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetraphenylammoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumbromid oder Mischungen davon eingesetzt werden..
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze in Mengen von 0,5 – 2 mol-% bezogen auf die die theoretische Ausbeute limitierende Verbindung eingesetzt werden.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine, die an der Doppelbindung mindestens ein Wasserstoff-Atom tragen solche der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden,

5



in der unabhängig voneinander

10

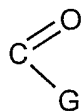
$R^{11}$  für Wasserstoff oder Methyl und

$R^{12}$  für Wasserstoff oder Methyl und

15

$R^{13}$  steht für Wasserstoff, Cyano,  $SO_3M$ ,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen oder heteroaromatische Reste mit 5 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können oder für Reste der allgemeinen Formel (XI)

20



(XI)

wobei

25

G für OM, OH,  $NH_2$ ,  $OR^{14}$ ,  $NHR^{14}$  oder  $N(R^{14})_2$  steht und  $R^{14}$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder

$N(R^{14})_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest steht und wobei M für ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion steht.

- 5      20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine mit mindestens einem Wasserstoff-Substituenten Ethylen, Propen, Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäure(2-ethylhexyl)ester, Acrylsäureamid, 1,1,1-Trifluor-2-propen und Styrol eingesetzt werden.
- 10      21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine mit mindestens einem Wasserstoff-Substituenten Acrylnitril, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureamid und Styrol eingesetzt werden.
- 15      22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 20°C bis 200°C beträgt.
- 20      23. Verwendung von Arylolefinen, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellt wurden, zur Herstellung von Arzneimitteln oder Agrochemikalien.
- 25      24. Verwendung von Arylacrylsäurederivaten, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellt werden, zur Herstellung von Lichtschutzmitteln.