

(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  
19. Juli 2007 (19.07.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/079963 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)  
C07F 19/00 (2006.01) B01J 31/00 (2006.01)

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/012490

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Dezember 2006 (22.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 062 920.2  
29. Dezember 2005 (29.12.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CATATECH GMBH [DE/DE]; Sonnenstrasse 2, 80331 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERRMANN, Wolfgang A. [DE/DE]; Alexander-von-Humboldt-Weg 11, 85354 Freising (DE). ÖFELE, Karl [DE/DE]; Laurenz-erweg 26, 82178 Puchheim (DE). SCHNEIDER, Sabine [DE/DE]; Am Wührbach 27, 83512 Wasserburg am Inn (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION AND USE OF NOVEL ORGANOMETAL CATALYSTS HAVING CARBOCYCLIC CARBENES AS STABILIZING AND CONTROL LIGANDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNG NEUARTIGER ORGANOMETALLKATALYSATOREN MIT CARBOCYCLISCHEN CARBENEN ALS STABILISIERUNGS- UND STEUERLIGANDEN

(57) Abstract: The invention relates to complex compounds of transition metals with seven-membered carbocyclic carbene ligands and to a method for producing olefins by C,C coupling from haloaromatics and acyclic olefins, at least one of the complex compounds according to the invention being used as a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Komplexverbindungen von Übergangsmetallen mit siebengliedrigen carbocyclischen Carbenliganden und ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch C,C-Kupplung aus Halogenaromaten und acyclischen Olefinen, wobei mindestens eine der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen als Katalysator eingesetzt wird.

WO 2007/079963 A1

## Verfahren zur Herstellung und Verwendung neuartiger Organometallkatalysatoren mit carbocyclischen Carbenen als Stabilisierungs- und Steuerliganden

5

### Beschreibung

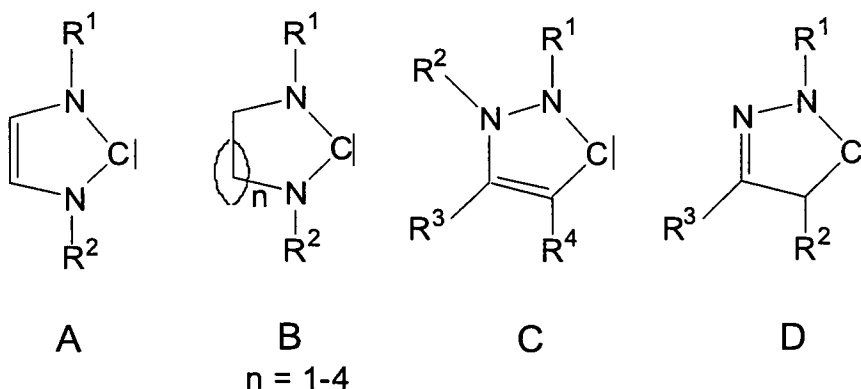
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallkomplexe mit Cyclocarbenen, insbesondere mit siebengliedrigen, carbocyclischen Carbenen wie Cycloheptatrienylen als Liganden. Die Metallkomplexe können als

10 Katalysatoren für organisch-chemische Reaktionen, beispielsweise in CC-Kupplungsreaktionen verwendet werden.

Metallorganische Katalysatoren werden in zahlreichen Prozessen der sog. Homogenkatalyse eingesetzt, vorzugsweise für CC-, CH-, CN- und OC-Knüpfungsreaktionen. Vielfach ist der Erfolg solcher Katalysatoren an

15 spezielle Liganden gebunden, die über sterische und elektronische Effekte die Aktivität und Selektivität des molekularen Katalysators steuern (sog. Steuerungsliganden).

20 Dabei werden oftmals N-heterocyclische Carbenliganden, sog. NHC-Liganden, der Grundtypen A-D verwendet:



25 worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> H oder organische Reste sind.

In den letzten Jahren wurden mit diesen N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) Erfolge erzielt, insbesondere mit den Klassen A und B ( $n = 1$ ), mit R = Alkyl oder Aryl; vgl. W. A. Herrmann und Ch. Köcher: *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1997**, *36*, 2162-2187; D. Bourrisson, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1290-1309; W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm. *Advan. Organometal. Chem.* **2002**, *48*, 1-69.

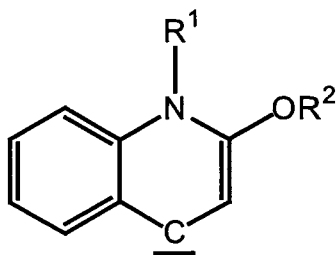
10 Metallkomplex-Katalysatoren, die sich von diesen N-heterocyclischen Carbenen vom Typ A bis D ableiten, sind ferner in einschlägigen Patentedokumenten offenbart, zum Beispiel: a) W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, C. Köcher, K. Öfele (Hoechst AG), DE 4447066.5 A1, **1994**; EP 0721953 A1 [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 143019y]; b) W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, C. Köcher (Hoechst AG), DE 4447068.1 A1, **1994**; EP 0719758 A1; US 5.703.269, **1997** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 167571y]; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher (Celanese GmbH), DE 4447067.3 A1, **1994**; EP 0719753 A1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 167338c]; d) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher (Hoechst AG), DE 4447070.3 A1, **1994**; EP 0721951 A1 [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 143016v]; e) W. A. Herrmann, C. Köcher (Hoechst AG), DE 1961090.8 A1, **1996**; EP 0721950; WO 97/34875 [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 318962v]; f) W. A. Herrmann, H.-C. Militzer, U. Scholz, C. Gstöttmayr (Bayer AG), EP 1308157 A1, **2003**; g) W. A. Herrmann, W. Schattenmann, T. Weskamp, (Degussa AG), EP 1087838 B 1 Priorität 6.4.1998, (DE 19815275); h) W. A. Herrmann, F. J. Kohl, T. Weskamp, (Degussa AG), US 6787620 B2; Priorität 22.1.1999, (DE 19902439).

Auch für im Ringsystem C-substituierte Carbene sind Beispiele bekannt.  
30 Weitere typische Einzelbeispiele sind in der Literatur beschrieben.

Seit der ersten Publikation über die katalytische CC-Kupplung via NHC-Komplexe im Jahre 1995 (W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher,

G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371) sind bisher ca. 200 Originalveröffentlichungen aus ca. 15 Forschungsgruppen erschienen.

- 5 Als neue Variante wird in der Literatur eine Klasse N-heterocyclischer 6-Ring-Liganden E in Metallkomplexverbindungen beschrieben, vgl. W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2004**, 413, S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W.  
10 A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973-2977.



E

- 15 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> H oder einen organischen Rest bedeuten.

Auch diese Komplexe katalysieren CC-Kupplungsreaktion wie z. B. die Heck- und Suzuki-Kupplung.

- 20 Nach derzeit geltender Lehrmeinung sind Metallkomplex-Katalysatoren mit N-heterocyclischen Liganden hinsichtlich ihrer Effizienz, d. h. Aktivität und Selektivität, bei organischen CC-Kupplungs- und CC-Metathesereaktionen unübertroffen. Beispielhaft seien die Heck-Kupplung und die Olefin-Metathese genannt. Für letztere wurde der Chemie-Nobelpreis 2005  
25 verliehen; der Laureat Robert H. Grubbs wurde u.a. für die Erfolge bei der Verwendung N-heterocyclischer Carbene des Typs B in Ruthenium-Katalysatoren ausgezeichnet.

Die Ligandklassen A-E ergeben in der Regel thermisch robuste Metallkomplexe, die sich als widerstandsfähige Katalysatoren in zahlreichen Anwendungen bewährt haben, v. a. in der Olefin-Metathese sowie der sog. Heck- und Suzuki-Kupplung. Allerdings stoßen diese Katalysatoren insbesondere bei solchen Reaktionen auf Grenzen, wo hohe Aktivierungstemperaturen über längere Reaktionszeiten zur Anwendung kommen müssen. Für diese Zwecke waren neue und gleichzeitig auf einfache Weise herstellbare hochbelastbare metallorganische, d. h. molekular aufgebaute Katalysatoren, zu finden.

10

Die Aufgabe wurde überraschend dadurch gelöst, dass anstelle der N-heterocyclischen Carbenliganden (wie z. B. A-E) einfache carbocyclische Carben-Liganden eingesetzt wurden. Die neuartigen, erfindungsmäßigen Metallkomplexe sind durch das Vorhandensein des carbocyclischen, d.h. heteroatomfreien Carbens Cycloheptatrienyliden, sowie dessen substituierten Derivaten charakterisiert. Das besondere Merkmal der Erfindung sind siebengliedrige Cyclocarbene, die im Ring nur Kohlenstoffatome enthalten und über das Carben-C-Atom an Metallatome gebunden sind.

20

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Metallkomplexe der Formel I



worin

L ein einzähniger oder mehrzähniger Ligand ist,

M ein komplexbildendes Metallatom oder Metallion in den Oxidationsstufen 0 bis +8 ist,

30

CHT ein gegebenenfalls substituierter Cycloheptatrienylidenrest ist,

x eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist, vorzugsweise von 1 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 ist,

y eine ganze Zahl von 1 bis 4 und vorzugsweise 1, 2 oder 3 ist,

wobei die Summe von x und y vorzugsweise zwischen 1 und 9 liegt und besonders bevorzugt 4, 5 oder 6 ist,  
 z eine ganze Zahl von 1 bis 4 und vorzugsweise 1 oder 2 ist,  
 und worin gegebenenfalls Kationen oder Anionen zum Ladungsausgleich  
 5 vorhanden sind, wenn die Verbindungen der Formel (I) eine negative bzw. positive Ladung tragen.

Besonders bevorzugt sind Metallkomplexe der Formel (Ia)



worin L ein einzähniger oder mehrzähniger Ligand ist,  
 M ein komplexbildendes Metallatom oder Metallion in den Oxidationsstufen 0 bis +8 ist,  
 15 CHT ein gegebenenfalls substituierter Cycloheptatrienylidenrest ist,  
 x' eine ganze Zahl von 0 bis 6 und vorzugsweise von 2 bis 4 ist,  
 y eine ganze Zahl von 1 bis 4 und vorzugsweise 1, 2 oder 3 ist,  
 wobei die Summe von x und y vorzugsweise zwischen 1 und 9 liegt und besonders bevorzugt 4, 5 oder 6 ist,  
 20 und worin gegebenenfalls Kationen oder Anionen zum Ladungsausgleich vorhanden sind, wenn die Verbindungen der Formel (Ia) eine negative bzw. positive Ladung tragen.

In Formel (I) und (Ia) ist L ein typischer ein- oder mehrzähniger Ligand, der  
 25 neutral oder elektrisch geladen, z. B. negativ geladen sein kann, insbesondere ein Ligand außer einem N-heterocyclischen Carbenliganden, wie etwa Cyclopentadienyl und dessen substituierten Derivaten. Typische Beispiele für L sind CO, P (R)<sub>3</sub>, C≡NR, Carbene wie C(R)<sub>2</sub> oder CR, N(R)<sub>3</sub>, N≡CR, Halogenide (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), Pseudohalogenide (OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>)  
 30 Carboxylate (z. B. Acetat, Trifluoracetat) oder eine Kombination davon, wobei R H oder einen organischen Rest, insbesondere Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy bedeutet. In der Regel stellt der Ligandensatz L<sub>x</sub> oder L<sub>x'</sub> eine Mischung der genannten Möglichkeiten dar.

Vorzugsweise ist L aus  $P(R)_3$ , Halogeniden oder Kombinationen davon ausgewählt, wobei R vorzugsweise Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeutet.

Das Metall M kann in den üblichen Metall-Oxidationsstufen 0 – 8  
5 vorkommen, vorzugsweise 1 – 4, wobei der Metallkomplex I auch eine positive oder negative Gesamtladung von -4 bis +4 aufweisen kann, die dann in Formeln (I) und (Ia) durch entsprechende Gegen-Ionen, d. h. durch Anionen oder Kationen mit entsprechender Gesamtladung zu kompensieren ist (z.B.  $K^+$  oder/und  $[NR_4]^+$ , wobei R H oder ein organischer Rest ist, als  
10 Kation oder  $[BF_4]^-$   $[PF_6]^-$  oder/und Halogenid als Anion).

Bevorzugte Bedeutungen von M sind Scandium, Yttrium, Lanthan und Lanthanoide insbesondere in den Metall-Oxidationsstufen +2 oder +3; Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt,  
15 Rhodium, Nickel, Palladium, Zink, Cadmium, Quecksilber in den Metall-Oxidationsstufen 0 bis +6. Besonders bevorzugt sind Rhodium, insbesondere in den Oxidationsstufen +1 bis +3, Nickel und Palladium, insbesondere in den Oxidationsstufen 0 bis +2 und Ruthenium, insbesondere in den Oxidationsstufen 0 bis +4.

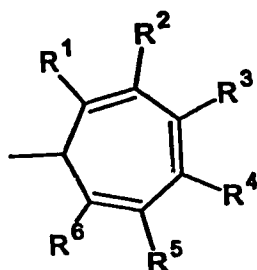
20

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können als polynukleare, z. B. binukleare  $\pi$ -Allyl oder/und  $\sigma$ -, $\pi$ -Carbenkomplexe oder als mononukleare Carbenkomplexe vorliegen. Besonders bevorzugt handelt es sich um mononukleare Carbenkomplexe.

25

In der Formel (I) oder (Ia) stellt CHT vorzugsweise eine Gruppe der allgemeinen Formel II dar:

30



(II)

-7-

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig ausgewählt sind aus H, Halogen oder organischen Resten, vorzugsweise aus Resten mit bis zu 20 C-Atomen und besonders bevorzugt mit bis zu 10 C-Atomen,

- 5 insbesondere aus H, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, CN, COOR, N(R)<sub>2</sub>, NR(COR), OR, O(COR) und Silyl, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> oder/und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ein Ringsystem, z. B. ein gesättigtes, ungesättigtes oder aromatisches Ringsystem bilden können, und
- 10 wobei R jeweils unabhängig H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy bedeutet.

Bevorzugte Bedeutungen von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind: Alkyl, Aryl, N(R)<sub>2</sub>, OR, Silyl und H, insbesondere CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>-Ar ( mit

15 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; oder wenn R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>/R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup>/R<sup>5</sup> oder R<sup>5</sup>/R<sup>6</sup> eine Benzoannulation oder Alkyliden-Ringe, z. B. (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, bedeuten.

Besonders bevorzugte Bedeutungen von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind

20 jeweils unabhängig H, Alkyl, z. B. CH<sub>3</sub> oder CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Si(Alkyl)<sub>3</sub>, z. B. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Die Begriffe „Alkyl“ und „Alkoxy“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeuten vorzugsweise Reste mit 1 - 6 und besonders bevorzugt 1 - 4

25 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Substituenten tragen können. Der Begriff „Cycloalkyl“ bedeutet gesättigte oder ungesättigte cyclische Reste mit 3 - 10 und vorzugsweise 3 - 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein können. Der Begriff „Aryl“ und „Aryloxy“ bezieht sich auf aromatische Reste mit 6 - 14 C-Atomen, insbesondere mit 6 - 10 C-Atomen,

30 die gegebenenfalls substituiert sein können. Beispiele für Substituenten von Alkyl- oder Cycloalkylresten sind OR, Alkoxy, O(COR), Halogen (gegebenenfalls bis zur Perhalogenierung), N(R)<sub>2</sub>, z. B. NH<sub>2</sub>, NH(Alkyl), oder N(Alkyl)<sub>2</sub>, NR(COR), z. B. N(CO-Alkyl), Aryl, Aryloxy, Carbonyl, Carboxyl,



z. B. COOR, CN oder Kombinationen davon, wobei R wie oben definiert ist. Beispiele für Substituenten an Aryl oder Aryloxyresten sind Alkyl (gegebenenfalls halogeniert), Halogen, OR, O(COR), Alkoxy (gegebenenfalls halogeniert), Aryl, Aryloxy, Halogen, N(R)<sub>2</sub>, z. B. NH<sub>2</sub>,  
5 NH(Alkyl), oder N(Alkyl)<sub>2</sub>, NR(COR), z. B. NH(CO-Alkyl), Carbonyl, Carboxyl, z. B. COOR, CN, NO<sub>2</sub>, oder Kombinationen davon, wobei R wie oben definiert ist. Der Begriff „Silyl“ bedeutet ein Siliciumatom, welches mit mindestens einem organischen Rest substituiert ist, z. B. Si(R)<sub>3</sub>, Si(R)<sub>2</sub>(OR), Si(R)(OR)<sub>2</sub> oder Si(OR)<sub>3</sub>, worin R wie zuvor definiert ist und vorzugsweise  
10 eine Alkylgruppe darstellt.

Besonders einfache, übersichtlich aufgebaute Beispiele der erfindungsgemäßen Stoffklasse sind die Palladium-Verbindungen **3** und **4** (vgl. Figur 1). Sie sollen nachfolgend als Beleg für die einfache Synthese  
15 dienen, zumal sie auch besonders hochwirksame Komplexe der erfindungsgemäßen Katalysatoren der CC-Kupplung sind.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind durch einfache Verfahren aus Metallen oder Metall-Komplexvorstufen und Halogen- oder Hydroxy- bzw.  
20 Alkoxy-substituierten Cycloheptatrienen erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind hervorragend als Katalysatoren für organisch-chemische Reaktionen, insbesondere für CC-, CH-, CN- oder/und OC-Knüpfungsreaktionen geeignet. Besonders  
25 bevorzugt ist die Verwendung als Katalysatoren in Heck- und Suzuki-Kupplungsreaktionen sowie in Olefin-Metathesereaktionen. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind die Verwendung als Katalysatoren für eine CH-Aktivierungsreaktion von gesättigten Alkanen, von Aromaten oder/und von Heteroaromaten oder als Katalysatoren für eine Aminierung von Olefinen  
30 oder/und Halogenaromaten.

Weiterhin soll die vorliegende Erfindung durch die nachfolgenden Figuren und Beispiele erläutert werden:

**Figur 1:**

Schematische Darstellung von CHT-Palladium-Komplexen: (a):  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ; (b)  $40^\circ\text{C}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bzw.  $25^\circ\text{C}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ); (c) in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 1 equiv.  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bzw.  $\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3$ ; (d) DMSO, ca.  $150^\circ\text{C}$ .

**Figur 2:**

Schematische Darstellung alternativer Synthesemethoden von CHT Palladiumkomplexen.

**Figur 3:**

ORTEP-Präsentation des CHT-Komplexes **4** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-C1 1.968(2), Pd-Cl1 2.3697(6), Pd-Cl2 2.3884(7), Pd-P 2.2483(6); Cl1-Pd-Cl2 91.83(2), Cl1-Pd-P 175.89(2), Cl1-Pd-C1 85.14(7), Cl2-Pd-P 92.27(2), Cl2-Pd-C1 174.55(6), P-Pd-C1 90.76(7).

**Figur 4:**

Umsatz-Zeit-Diagramme (a) Heck-Kupplung von Brombenzol mit Acrylsäure-*n*-butylester; (b) Suzuki-Kupplung von *p*-Bromanisol mit Phenylboronsäure im Vergleich der Katalysatoren **4** und **6** (jeweils 0.1 mol%).

**Beispiel 1****Synthese von erfindungsgemäßen Metallkomplexen**

In einer übersichtlichen, ausbeutestarken Reaktionssequenz kann 1,1-Dichlor- und 1,1-Dibromcycloheptatrien **1a** bzw. **1b** mit Palladium-Mohr über die Zweikernkomplexe **2a,b** ( $\pi$ -Allyl) und **3a,b** ( $\sigma,\pi$ -Carben) in mononukleare Carben-Komplexe **4** und **5** umgewandelt werden (Figur 1). Das  $\pi$ -Allyl-Intermediat **2a** ist ebenso wie der Carbenkomplex **4** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (vgl. Figuren 3 und 4). Im Übrigen ist

die Konstitution der neuen Komplexverbindungen in Lösung durch die spektroskopischen Daten nachgewiesen. Das Bromderivat **2b** reagiert bei seiner Herstellung zum Carben-Komplex **3b** weiter.

5 Dieses Verfahren ist verallgemeinerungsfähig und auch auf die anderen erfindungsgemäßen Derivate übertragbar. Es zeichnet sich durch einfache, kostengünstige Vorstufen und variantenreiche Einsetzbarkeit aus. Die verwendeten Metalle können durch vorangehende Dispersierung oder „Anreduktion“ mit elektropositiven Metallen erforderlichenfalls aktiviert  
10 werden. Die Route gemäß Figur 1 verzichtet auf den Einsatz spezieller, luft- und temperaturempfindlicher Metall(0)-Komplexvorstufen und ist deshalb für praktische Anwendungen besonders vorteilhaft. Die Metalle können in der erforderlichen Reaktivität durch herkömmliche literatur- und patentbekannte Methoden hergestellt werden.

15 Als Alternative für den Schnitt (a) kann die sog. Salzmethode angewendet werden (Figur 2 a).

Des weiteren ist die in Figur 2 b angegebene Synthesemethode geeignet.  
20 Auch diese Route ist auf substituierte Derivate des C<sub>7</sub>-Ringsystems übertragbar.

Ein typisches strukturell gesichertes Beispiel ist der Komplex **4**, dessen Molekülstruktur als Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in  
25 Figur 3 gezeigt ist.

Die CC-Abstände des Cyclocarbens im Komplex **4** sind nahezu äquidistant (1.39 ± 0.02 Å), was auf eine weitgehende 6π-Delokalisierung ähnlich wie im Cycloheptatrienyl-Kation schließen lässt. Der Palladium-Carben-Abstand in  
30 **4** liegt mit 1.968(2) Å in einem Bereich, der für ausgeprägte σ-Donor-Liganden spricht.

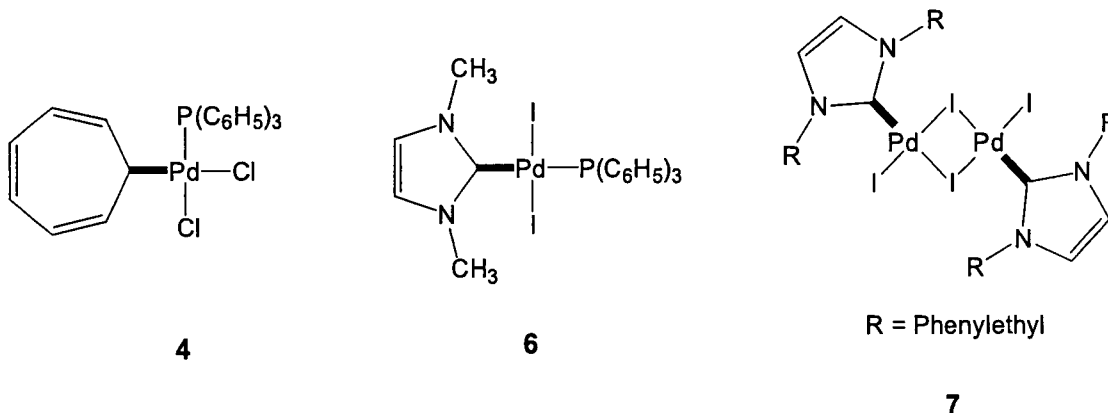
## Beispiel 2

### Verwendung von Cycloheptatrienyl-Komplexen als Katalysatoren

5

Beispielhaft zeigt der neue Carbocyclencarben-Komplex **4** in zahlreichen Varianten der sog. Heck- und Suzuki-Kupplung unerwartet gute Ergebnisse. So lässt sich p-Bromacetophenon mit Acrylsäure-n-butylester mit nur  $10^{-4}$  Mol-% Katalysator **4** bei  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  quantitativ in das CC-Kupplungsprodukt umsetzen, was Umwandlungsraten (TON) in der Größenordnung von  $10^6$  entspricht, bei Wechselfrequenzen (TOF)  $\gg 10^3/\text{h}$ . Auch mit Brombenzol ( $10^{-1}$  Mol-% Kat) sind bei 90 % Ausbeute noch  $\text{TON} \approx 10^4$  erreichbar (vgl. Tab. 1). In allen untersuchten Fällen ist der NHC-Referenzkatalysator **6** unterlegen. Dafür vermittelt Figur 4 a einen anschaulichen Eindruck. Im Gegensatz zum NHC-Katalysator **6** hat das neue System **4** keine Induktionsperiode.

15



20

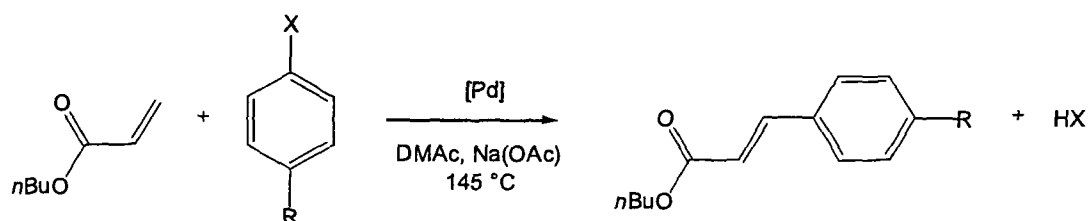
Dasselbe Bild ergibt sich für typische Suzuki-Kupplungen (Abb. 4b): Brombenzol wird mit Phenylboronsäure am Katalysator **4** ( $10^{-3}$  Mol-%) bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  quantitativ umgesetzt; die Umwandlungsraten (TON) liegen in der Größenordnung von  $10^4$  bis  $10^6$ , bei Chloraromaten kommt man bis  $>10^3$ , z.B. bei p-Chloracetophenon (Tab. 2, Reaktion 4). Abermals kommt der vom N-heterocyclischen Carben abgeleitete Katalysator **6** an die carbocyclische Variante **4** nicht heran.

25

Der neue Katalysator **5** (**3a** + PCy<sub>3</sub>) ist in der Suzuki-Kupplung mit Chloraromaten leistungsfähiger als der bisher aktivste Komplex **7** aus der NHC-Reihe (Tab. 2, Reaktionen 5 – 8).

5

Tabelle 1: Katalytische Heck-Kupplung



Nr.	R	X	Kat.	PR' <sub>3</sub>	mol% [Pd]	Zeit	Umsatz (%)	Ausb. (%) <sup>a</sup>	TON
1	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	4	-	0.0001	14 h	100	100	1.000.000
2	H	Br	4	-	0.1	14 h	92	90	9.000
3	OCH <sub>3</sub>	Br	4	-	0.1	14 h	43	42	420
4	OCH <sub>3</sub>	Br	4	-	1	14 h	59	58	58
						35 h	66	65	65
						104 h	91	89	89
5	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	4	-	1 <sup>b</sup>	14 h	30	28	28
						35 h	63	58	58
						104 h	81	76	76
6	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	3a	PCy <sub>3</sub> <sup>c</sup>	1 <sup>b</sup>	14 h	76	75	75

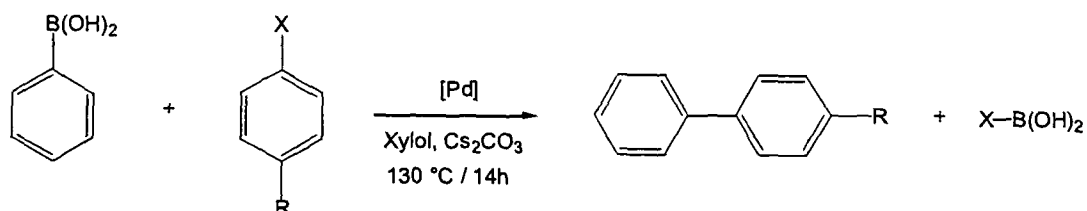
10

<sup>a</sup> GC-Ausbeute mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als int. Standard; <sup>b</sup> Zusatz von [nBu<sub>4</sub>N]Br (0.2 eq.), T = 150 °C; <sup>c</sup> Zusatz von [nBu<sub>4</sub>N]Br (0.2 eq.), T = 160 °C.

<sup>d</sup> Cy = Cyclohexyl

15

Tabelle 2: Katalytische Suzuki-Kupplung



Nr.	R	X	Kat.	PR <sub>3</sub>	Mol% [Pd]	Ausb. (%) <sup>a</sup>	TON
1	H	Br	4	-	0.001 <sup>b</sup>	100	100.000
2	H	Br	4	-	0.0001 <sup>b</sup>	89	890.000
3	OMe	Br	4	-	0.01 <sup>b</sup>	43	4.300
4	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	4	-	0.01	11	1.100
5	H	Cl	3a	PCy <sub>3</sub> <sup>d</sup>	1	100	100
6	H	Cl	7 <sup>[2b]</sup>	PCy <sub>3</sub> <sup>d</sup>	1	42	42
7	OCH <sub>3</sub>	Cl	3a	PCy <sub>3</sub> <sup>d</sup>	1	93	93
8	OCH <sub>3</sub>	Cl	7 <sup>[2b]</sup>	PCy <sub>3</sub> <sup>d</sup>	1	69 <sup>c</sup>	69

<sup>a</sup> GC-Ausbeute, Diethylenglykol-di-*n*-butylether als int. Standard; <sup>b</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base; <sup>c</sup> Ausb. nach 32 h, <sup>d</sup> Cy = Cyclohexyl

5

Die hier dokumentierten Ergebnisse wiegen umso schwerer, als die Katalysatorkomplexe des Cycloheptatrienylidens in der Einfachheit ihrer Herstellung und der hohen Temperatur- und Luftbeständigkeit den mittlerweile gut etablierten NHC-Komplexen nicht nachstehen. Die enorme Robustheit der neuen CHT-Katalysatoren zeigt sich u.a. daran, dass das für Katalyseexperimente eingesetzte 4 Erhitzen bei 145 °C über 5 Tage ohne Spur von Zersetzung übersteht. Komplex 3a kann zur Reinigung mit conc. HCl ohne Veränderung digeriert werden.

10

15

Wir führen den Erfolg der neuen Katalysatorklasse im wesentlichen darauf zurück, dass bei hoher thermischer Stabilität eine niedrige Metallkoordination eingestellt wird und dass im Katalysezyklus die Metall-Carben-Einheit erhalten bleibt.

20

### Experimentelle Beispiele

25

1)(a) Synthese von Bis[chlor(4η<sup>3</sup>-chlorocycloheptatrienyl)palladium] 2a: 1,43 g (13,44 mmol) Pd-Mohr und 2,10 g (13,04 mmol) 1,1-Dichlorcycloheptatrien in 25 mL Dichlormethan werden bei -10 °C 24 h gerührt. Die Suspension wird auf eine D4-Fritte gegeben und das orange Filtrat verworfen. Das Gemisch aus feinverteiltem Palladium und rotbraunen Kristallen wird mit 6 x 20 mL Dichlormethan eluiert und die gesammelten Eluate i. Vak. auf 20 mL eingengt. Nach Abkühlen auf -18 °C werden die

rotbraunen Kristalle abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0,29 g (8,3 %).  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.39$  (m, 2H), 5.59 (m, 2H), 5.30 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 116.2, 101.7, 89.5$ ; Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Pd}_2$  gef.: C, 31.43 (31.76), H, 2.26 (2.31); Pd, 39.78 (39.36). Die  
5 Verbindung **2a** muss nicht isoliert werden, wenn man zu **3a** gelangen will. Für diesen Fall verfährt man nach folgender Vorschrift: 1,45 g (13,63 mmol) Pd-Mohr und 2,15 g (13,35 mmol) 1,1-Dichlorcycloheptatrien in 30 mL Dichlormethan werden bei  $-10^\circ\text{C}$  24 h gerührt. Das Produktgemisch wird im Anschluss daran in 2 Portionen in einer kleinen Soxhlet-Apparatur mit je 50  
10 mL siedendem Dichlormethan 24 h lang extrahiert. Die kombinierten Extrakte werden i. Vak. auf 40 mL eingeeengt und auf  $-18^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit 10 mL Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 2,25 g (64 %). Fp.  $150\text{-}160^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 5.36$   
15 (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 5.03 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 185.8$  (s, Carben C), 140.2, 135.4, 133.8; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 346$   $\text{cm}^{-1}$  (term. Halogen), 313, 282  $\text{cm}^{-1}$  (Brückenthalogene). Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Pd}_2$  (gef.): C, 31.43 (30.96), H, 2.26 (2.31), Pd, 39.78 (39.08).

20 1)(b) Synthese von Bis[dichlor{(1- $\eta^1$ ) cycloheptatrienyliden}palladium] **3a**: Das nach der Eluation von **2a** verbleibende Produktgemisch wird in 2 Portionen in einer kleinen Soxhlet-Apparatur mit je 50 mL siedendem Dichlormethan 24 h lang extrahiert. Die kombinierten Extrakte werden i. Vak. auf 40 mL eingeeengt und auf  $-18^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die ausgefallenen  
25 orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit 10 mL Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 2,01 g (59,93 %). Fp.  $150\text{-}160^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 5.36$  (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 5.03 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 185.8$  (s, Carben C), 140.2, 135.4, 133.8; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 346$   $\text{cm}^{-1}$  (term. Halogen), 313, 282  $\text{cm}^{-1}$  (Brückenthalogene). Analyse (%) ber. für  
30  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Pd}_2$  (gef.): C, 31.43 (30.96), H, 2.26 (2.31), Pd, 39.78 (39.08).

1)(c) Synthese von *cis*-Dichlor[(1- $\eta^1$ )cycloheptatrienyliden](triphenyl-

*phosphan)palladium 4*: 0,45 g (0,815 mmol) **3a** und 0,44 g (1,68 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 20 mL C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> werden unter Rühren erst auf 80 °C erwärmt und dann 20 h bei 25 °C weitergerührt. Die entstandenen gelben mikrokristallinen Nadeln werden abfiltriert, mit 5 x 10 mL C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gewaschen. Zur Reinigung wird aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb.: 0,80 g (93 %). MS (FAB-MS): [m/e]: 493 [M – Cl]<sup>+</sup> (100). Analyse (%) ber. für C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>PdP (gef.): C, 56.68 (56.42), H, 4.00 (3.79), Pd, 20.09 (19.5).

2)(a) Anwendung als Katalysator in der *Heck-Kupplung*: 3.00 mmol Natriumacetat, 2.00 mmol Arylhalogenid sowie 100 mg des internen Standards Diethylenglykol-di-*n*-butylether werden in ein Schlenkrohr eingewogen, mehrmals evakuiert und unter Argon gesetzt. Dann werden 3.00 mmol *n*-Butylacrylat und 2 mL entgastes DMAc addiert und auf 145 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Katalysatorlösung im Argongegenstrom addiert. Nach Ende der Reaktion wird auf 25 °C abgekühlt, die Reaktionslösung mit 1 mL 1 N HCl(aq) versetzt, drei mal mit 2 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Umsätze und Ausbeuten werden daraus GC-analytisch bestimmt.

(2)(b) Anwendung als Katalysator in der *Suzuki-Kupplung*: 3.00 mmol Kalium bzw. Caesiumcarbonat, 2.00 mmol Arylhalogenid, 2.40 mmol Phenylboronsäure sowie 100 mg des int. Standards Diethylenglykol-di-*n*-butylether werden in ein Schlenkrohr eingewogen, mehrmals evakuiert und unter Argon gesetzt. Dann werden 2 mL entgastes Xylol addiert und auf 130 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Katalysatorlösung im Argongegenstrom addiert. Nach Ende der Reaktion wird auf 25 °C abgekühlt, die Reaktionslösung mit 3 mL Wasser versetzt, drei mal mit 2 mL Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Umsätze und Ausbeuten werden daraus GC-analytisch bestimmt.

Katalysatorlösungen für die Katalysatoren **4** und **6**: 0.02 mmol des



Katalysators werden in 10 mL DMAc gelöst und im Gefrierfach gelagert. Die Konzentration wurde so gewählt, dass 0.1 mL der Lösung einem Katalysator/Substrat-Verhältnis von 0.01 mol% Katalysator entsprechen. Für Experimente mit extrem niedriger Katalysatorkonzentration wird diese Katalysatorlösung weiter verdünnt - Katalysatorlösungen für die Katalysatoren **3a** und **7**: Die Katalysatorlösung wird hergestellt, indem das Phosphan mit **3a** bzw. **7** in einem 1:1-Verhältnis von P:Pd in 0.5 ml DMAc 10 min bei 25 °C gerührt wird.

## Ansprüche

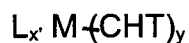
5 1. Metallkomplexe der Formel (I)



worin

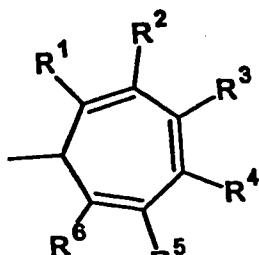
- 10 L ein einzähniger oder mehrzähniger Ligand ist,  
M ein komplexbildendes Metallatom oder Metallion in den  
Oxidationsstufen 0 bis +8 ist,  
CHT ein gegebenenfalls substituierter Cycloheptatrienylidenrest ist,  
x eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist,  
15 y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,  
z eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist  
und worin gegebenenfalls Kationen oder Anionen zum Ladungsausgleich  
vorhanden sind.

20 2. Metallkomplexe der Formel (Ia)



- worin L ein einzähniger oder mehrzähniger Ligand ist,  
25 M ein komplexbildendes Metallatom oder Metallion in den  
Oxidationsstufen 0 bis +8 ist,  
CHT ein gegebenenfalls substituierter Cycloheptatrienylidenrest ist,  
x' eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist,  
y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,  
30 und worin gegebenenfalls Kationen oder Anionen zum Ladungsausgleich  
vorhanden sind.

3. Metallkomplexe nach Anspruch 1 oder 2,  
worin L ausgewählt ist aus  
CO, P(R)<sub>3</sub>, C≡NR, Carbenen wie C(R)<sub>2</sub> oder CR, N(R)<sub>3</sub>, N≡CR,  
Halogeniden (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), Pseudohalogeniden (OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>),  
5 Carboxylaten oder einer Kombination davon,  
und R H oder einen organischen Rest bedeutet.
4. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-3,  
worin L aus P(R)<sub>3</sub>, Halogeniden oder Kombination davon ausgewählt ist,  
10 und R H oder einen organischen Rest bedeutet.
5. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-4, worin M ausgewählt ist  
aus Scandium, Yttrium, Lanthan und Lanthanoiden, insbesondere in den  
Metall-Oxidationsstufen +2 oder +3, oder aus Titan, Zirkonium, Hafnium,  
15 Chrom, Molybdän, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Nickel,  
Palladium, Zink, Cadmium, und Quecksilber, insbesondere in den Metall-  
Oxidationsstufen 0 bis +6.
6. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-4, worin M ausgewählt ist  
20 aus Rhodium, insbesondere in den Metall-Oxidationsstufen +1 bis +3,  
Nickel und Palladium, insbesondere in den Metall-Oxidationsstufen 0 bis  
+2 oder Ruthenium, insbesondere in den Metall-Oxidationsstufen 0 bis  
+4.
- 25 7. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-6, .dadurch gekennzeichnet  
dass sie als binukleare π-Allyl-oder σ,π-Carben-Komplexe oder als  
mononukleare Carbenkomplexe vorliegen.
8. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-7, worin CHT eine Gruppe  
30 der Formel (II) darstellt



(II)

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig ausgewählt sind aus H, Halogen oder organischen Resten, vorzugsweise mit bis zu 20 C-Atomen, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> oder/und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ein Ringsystem bilden können.

5

9. Metallkomplexe nach Anspruch 8, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ausgewählt sind aus H, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, CN, COOR, N(R)<sub>2</sub>, NR(COR), OR, O(COR) und Silyl, wobei R jeweils unabhängig H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy bedeutet.

10

10. Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet dass R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus H, C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Alkyl, z. B. CH<sub>3</sub> oder CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Si(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>3</sub>, z. B. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

15

11. Verwendung der Metallkomplexe nach Anspruch 10 als Katalysatoren.

12. Verwendung nach Anspruch 11 als Katalysatoren für CC-, CH-, CN- oder/und OC-Knüpfungsreaktionen.

20

13. Verwendung nach Anspruch 12 als Katalysatoren für eine Heck- oder Suzuki- Kupplungsreaktion.

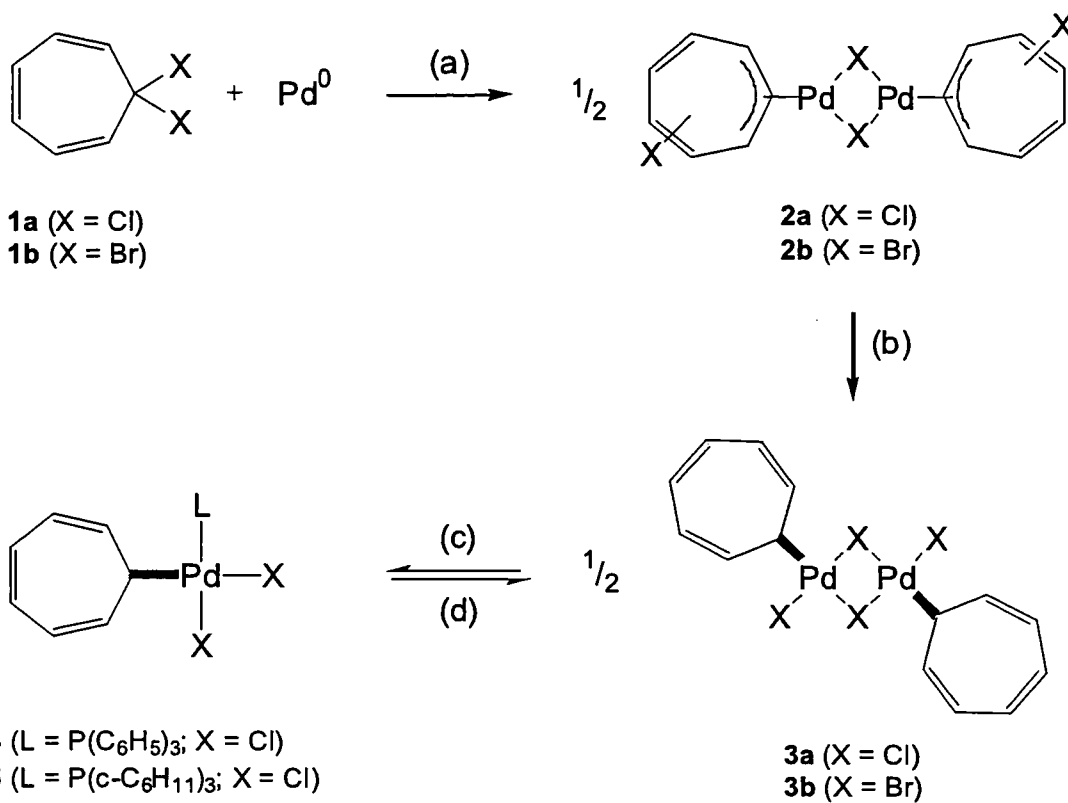
14. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12 als Katalysatoren für eine CH-Aktivierungsreaktion von gesättigten Alkanen, von Aromaten oder/und von Heteroaromaten.

25

15. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12 als Katalysatoren für eine Aminierung von Olefinen oder/und Halogenaromaten.

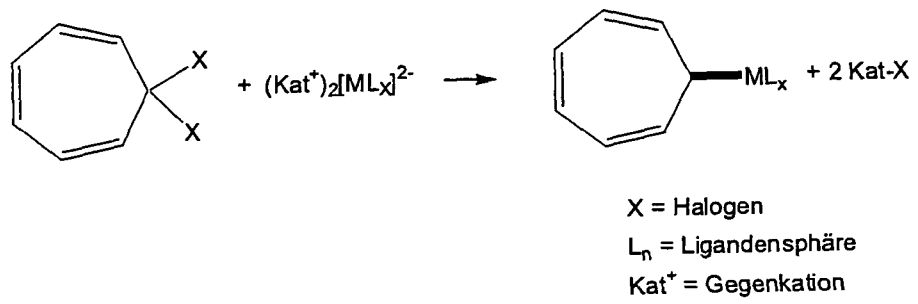
30

16. Verwendung nach Anspruch 11 als Katalysatoren für eine Olefin-Metathesereaktion.

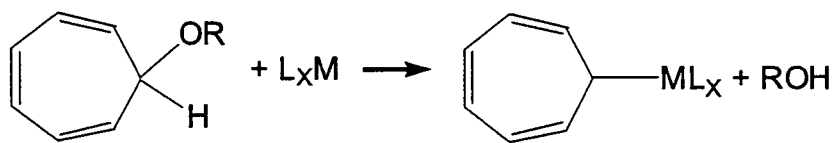


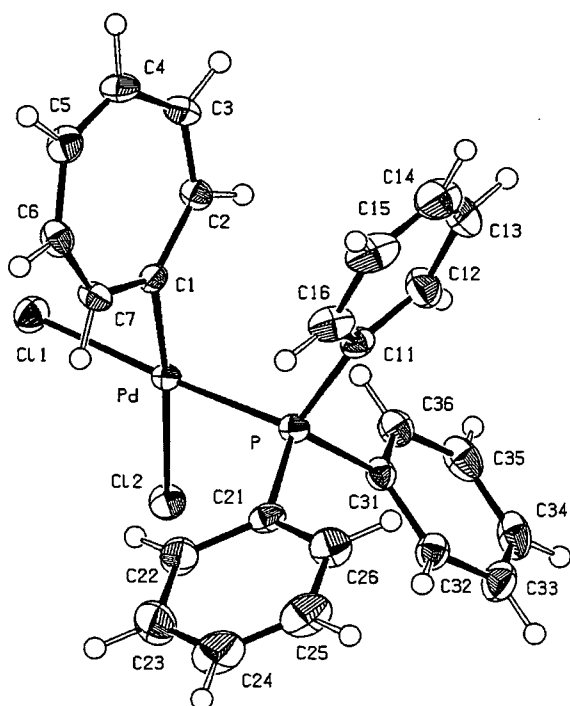
Figur 1

2/5



Figur 2a

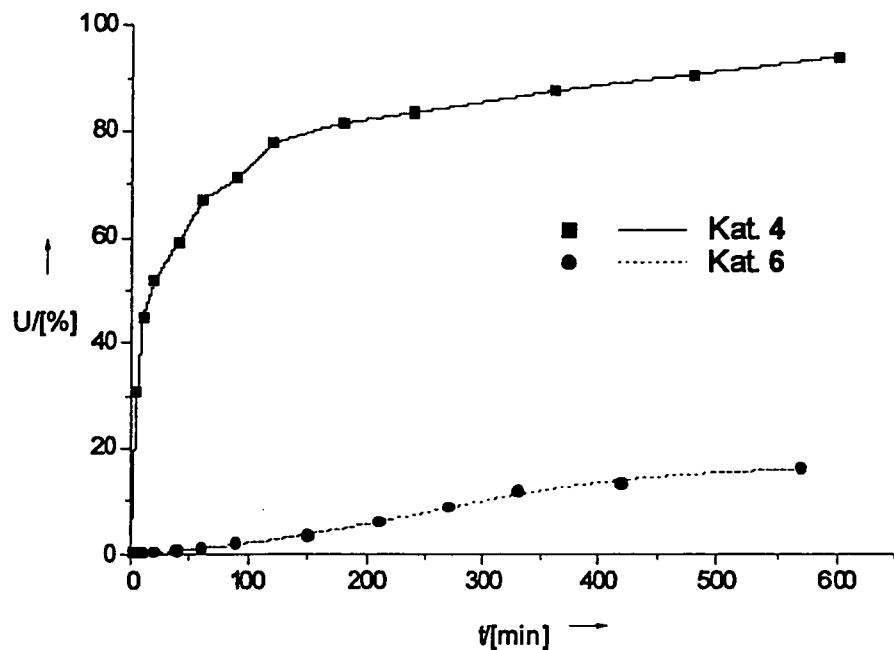
**Figur 2 b**



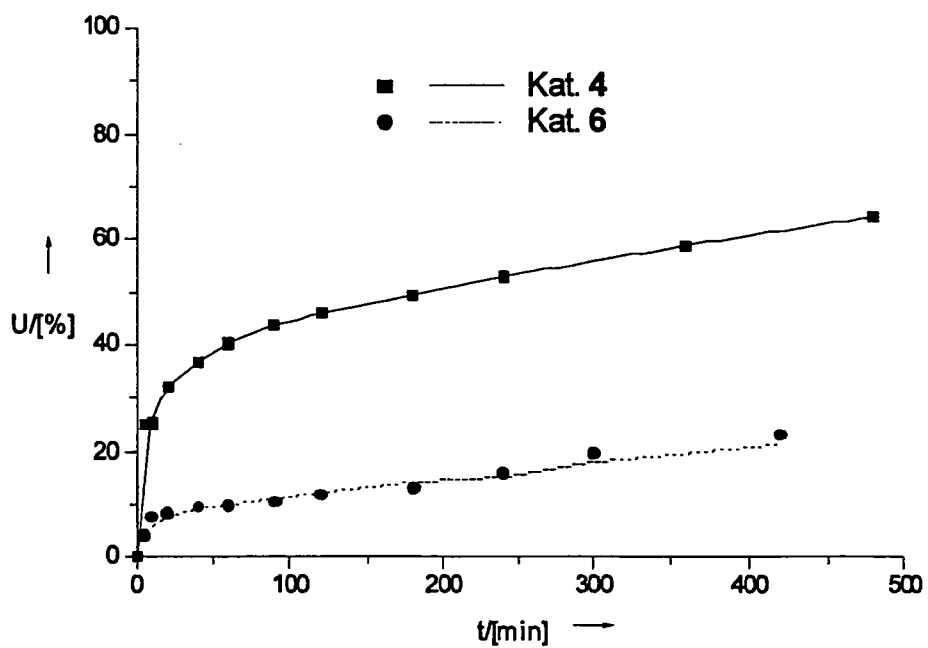
Figur 3



5/5



Figur 4a



Figur 4b

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/012490

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07F15/00      C07F19/00      B01J31/28      B01J31/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F B01J		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LIN, SEE ET AL: "An improved preparation of polymer-type .eta.3-allylpalladium chlorides" XP002422996 retrieved from STN Database accession no. 112:56222 abstract & JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY (TAIPEI, TAIWAN) , 36(1), 35-40 CODEN: JCCTAC; ISSN: 0009-4536, 1989, ----- -/--	1-6,8-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2 March 2007</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">15/03/2007</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Rinkel, Bert</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/012490

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KEMPPAINEN, ALLEN E. ET AL: "Some            tropylium compounds containing planar            metalcomplex anions: tropylium            tetrabromopalladium(II), tropylium            tetrabromoplatinum(II)"            XP002422997            retrieved from STN            Database accession no. 67:21998            abstract            &amp; JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR            CHEMISTRY , 29(2), 588-91 CODEN: JINCAO;            ISSN: 0022-1902, 1967,</p>	1-6,8-10
X	<p>HOYANO, JAMES K. ET AL:            "Cyclopentadienylosmium and            (pentamethylcyclopentadienyl)osmium            compounds. Synthesis and reactions of            (.eta.-C5H5)Os(CO)2H,            (.eta.-C5Me5)Os(CO)2H, and some of their            derivatives"            INORGANIC CHEMISTRY , 21(8), 3095-9 CODEN:            INOCAJ; ISSN: 0020-1669, 1982, XP002422990            Verbindung (6)</p>	1-6,8-10
X	<p>GRIDNEV, ILYA D. ET AL: "Synthesis and            Dynamic Properties of            Cycloheptatrienyl(dipropyl)borane.            Equilibrium with            7-Dipropylborylnorcaradiene"            JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY ,            120(5), 1034-1043 CODEN: JACSAT; ISSN:            0002-7863, 1998, XP002422991            Verbindung (3) und Verbindung (6)</p>	1-6,8-10
X	<p>HEINEKEY, D. MICHAEL ET AL: "A fluxional            .eta.1-cycloheptatrienyl derivative of            ruthenium exhibiting both 1,2 and 1,4            metal migrations"            JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY ,            104(3), 915-17 CODEN: JACSAT; ISSN:            0002-7863, 1982, XP002422992            Verbindung (2)</p>	1-6,8-10
P,X	<p>HERRMANN, WOLFGANG A. ET AL: "A            carbocyclic carbene as an efficient            catalyst ligand for C-C coupling            reactions"            ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION ,            45(23), 3859-3862 CODEN: ACIEF5; ISSN:            1433-7851, 2006, XP002422993            the whole document</p>	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/012490

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C07F15/00 C07F19/00 B01J31/28 B01J31/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C07F B01J

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	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LIN, SEE ET AL: "An improved preparation of polymer-type .eta.3-allylpalladium chlorides" XP002422996 gefunden im STN Database accession no. 112:56222 Zusammenfassung &amp; JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY (TAIPEI, TAIWAN), 36(1), 35-40 CODEN: JCCTAC; ISSN: 0009-4536, 1989, ----- -/--</p>	1-6,8-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>2. März 2007</b>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>15/03/2007</b>
--	---

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

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KEMPPAINEN, ALLEN E. ET AL: "Some tropylium compounds containing planar metalcomplex anions: tropylium tetrabromopalladium(II), tropylium tetrabromoplatinum(II)" XP002422997 gefunden im STN Database accession no. 67:21998 Zusammenfassung & JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY , 29(2), 588-91 CODEN: JINCAO; ISSN: 0022-1902, 1967, -----	1-6,8-10
X	HOYANO, JAMES K. ET AL: "Cyclopentadienylosmium and (pentamethylcyclopentadienyl)osmium compounds. Synthesis and reactions of (.eta.-C5H5)Os(CO)2H, (.eta.-C5Me5)Os(CO)2H, and some of their derivatives" INORGANIC CHEMISTRY , 21(8), 3095-9 CODEN: INOCAJ; ISSN: 0020-1669, 1982, XP002422990 Verbindung (6) -----	1-6,8-10
X	GRIDNEV, ILYA D. ET AL: "Synthesis and Dynamic Properties of Cycloheptatrienyl(dipropyl)borane. Equilibrium with 7-Dipropylborylnorcaradiene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 120(5), 1034-1043 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1998, XP002422991 Verbindung (3) und Verbindung (6) -----	1-6,8-10
X	HEINEKEY, D. MICHAEL ET AL: "A fluxional .eta.1-cycloheptatrienyl derivative of ruthenium exhibiting both 1,2 and 1,4 metal migrations" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 104(3), 915-17 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1982, XP002422992 Verbindung (2) -----	1-6,8-10
P,X	HERRMANN, WOLFGANG A. ET AL: "A carbocyclic carbene as an efficient catalyst ligand for C-C coupling reactions" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION , 45(23), 3859-3862 CODEN: ACIEF5; ISSN: 1433-7851, 2006, XP002422993 das ganze Dokument -----	1-16