

(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  
7. Januar 2010 (07.01.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/000834 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C07D 487/04* (2006.01) *C08J 3/09* (2006.01)  
*B01J 31/02* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/058396
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
3. Juli 2009 (03.07.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08159755.1 4. Juli 2008 (04.07.2008) EP
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [—/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **WISSEL-STOLL, Kathrin** [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße, 67056 Ludwigshafen (DE). **HERBEL, Jürgen** [DE/DE]; Goerdeler Weg 1, 69469 Weinheim (DE). **D'ANDOLA, Giovanni** [IT/DE]; Keplerstr. 46, 69120 Heidelberg (DE). **MASSONNE, Klemens** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (74) **Anwalt:** **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



**WO 2010/000834 A1**

(54) **Title:** USE OF IONIC LIQUIDS AS CATALYSTS

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN ALS KATALYSATOREN

(57) **Abstract:** The present invention relates to ionic liquids the cations of which derive from polycyclic amidine bases such as 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and the anion of which is formed by a superacidic Lewis-acid-Lewis-base adduct, and to their use as a catalyst of chemical reactions.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten, deren Kationen sich von polycyclischen Amidinbasen wie 1,5-Diazabicyclo [4.3.0] non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-en (DBU) ableiten und deren Anion durch ein super-saures Lewissäure-Lewisbase-Addukt gebildet wird, sowie deren Verwendung als Katalysator chemischer Reaktionen.

## Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Katalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten, deren Kationen sich von polycyclischen Amidinbasen ableiten und deren Anion durch ein super-saures Lewisbase-Addukt gebildet wird, sowie deren Verwendung als Katalysator chemischer Reaktionen.

Ionische Flüssigkeiten, die bereits bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, werden beispielsweise von K.N. Marsh et al., Fluid Phase Equilibria 219 (2004), 93-98 und J.G. Huddleston et al., Green Chemistry 2001, 3, 156-164 beschrieben.

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten beispielsweise als Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Katalysator, Stabilisator oder Wärmeträgerflüssigkeit ist bekannt. So beschreiben beispielsweise J. D. Holbrey und K. R. Seddon in Clean Products and Processes 1 (1999), Seiten 223-236, die Eignung ionischer Flüssigkeiten, insbesondere von Salzen von N-Butylpyridinium und 1-Ethyl-3-methylimidazolium, zur Verwendung im Dimersol/Difasol-Verfahren, in der Butenoligomerisation, in der Ziegler-Natta-Polymerisation, in der Hydrodimerisierung von Dienen, in der Alkylierung von Olefinen, in der Diels-Alder-Reaktion, in der Hydrierung und Hydroformulierung, in der Reduktion aromatischer Ringe, in der Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung von Aromaten.

WO 00/32572 beschreibt die Verwendung von Salzen von Alkylaminen mit Hydrohaliden als Katalysatoren und Lösungsmittel in Alkylierungs-, Arylierungs- und Polymerisationsreaktionen.

WO 95/21871 beschreibt die Verwendung von Dialkylimidazolium-Halogen-Salzen als Katalysatoren in Alkylierungs-, Oligomerisations- und Polymerisationsreaktionen.

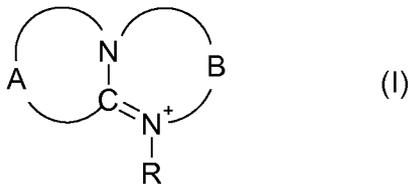
WO 2005/007657 beschreibt die Verwendung von flüssigen Salzen von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als ionische Flüssigkeiten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde weitere Katalysatoren für die Katalyse chemischer Reaktionen bereitzustellen, die sich durch hohe katalytische Aktivitäten bei gleichzeitig hohen Standzeiten auszeichnen. Diese Katalysatoren sollen nach Möglichkeit nach erfolgter Umsetzung zurückgewonnen und vorteilhafterweise erneut in den zu katalysierenden chemischen Reaktionen eingesetzt werden können. Hierfür ist es von Vorteil, wenn sich die verwendeten Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch mit geringem Aufwand abtrennen lassen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch ionische Flüssigkei-

ten gelöst, deren Kationen sich von polycyclischen Amidinbasen ableiten und deren Anion durch ein super-saures Lewissäure-Lewisbase-Addukt gebildet wird.

- Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft daher ionische Flüssigkeiten der Formel  $X^+Y^-$ , worin das Anion  $Y^-$  ausgewählt ist unter einfach negativ geladenen Lewissäure-Lewisbase-Addukten und worin das Kation  $X^+$  ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I,



10 worin

- A zusammen mit der C-N-Gruppe, an die es gebunden ist, einen 4- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten oder aromatischen Cyclus bildet, der gegebenenfalls substituiert ist und/oder der gegebenenfalls weitere Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen aufweisen kann und/oder der weitere annelierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische Carbocyclen oder Heterocyclen umfassen kann,
- 15
- B zusammen mit der Amidinogruppe, an deren Stickstoffatome es gebunden ist, einen 4- bis 8-gliedrigen, ein- oder mehrfach ungesättigten, nicht-aromatischen Cyclus bildet, der gegebenenfalls substituiert ist und weitere annelierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische Carbocyclen oder Heterocyclen umfassen kann, und
- 20
- R für Wasserstoff oder einen Organylrest steht.
- 25

Das Kation  $X^+$  in der Formel I stellt eine mesomere Grenzstruktur dar, wobei selbstverständlich auch solche Kationen umfasst sind, die aus einer Delokalisierung der positiven Ladung vom alkylierten Stickstoffatom über wenigstens einen Teil des restlichen Moleküls resultieren. Dabei bildet die verbrückende Gruppe B jedoch mit der Amidinogruppe, an die sie gebunden ist, keinen aromatischen Cyclus.

30

In der ionischen Flüssigkeit liegen Kationen sowie Anionen vor. Dabei kann innerhalb der ionischen Flüssigkeit vom Kation ein Proton oder ein Alkylrest an das Anion übertragen werden, wodurch zwei neutrale Moleküle resultieren. In der erfindungsgemäß eingesetzten ionischen Flüssigkeit kann also ein Gleichgewicht von Anionen, Kationen sowie daraus gebildeten neutralen Molekülen vorliegen.

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Vorzugsweise handelt es sich um geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere um C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl und ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch Alkylreste, deren Kohlenstoffketten durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR<sup>e</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann. R<sup>e</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl.

Beispiele für Alkylreste, deren Kohlenstoffketten durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen unterbrochen sein können, sind die folgenden:

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-Propoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 3-Methylthiopropyl, 3-Ethylthiopropyl, 3-Propylthiopropyl, 3-Butylthiopropyl, 4-Methylthiobutyl, 4-Ethylthiobutyl, 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Beispiele für Alkylreste, deren Kohlenstoffketten durch mehrere nicht benachbarte Gruppen unterbrochen sein können, sind auch Polyoxyalkylene, d.h. Verbindungen mit Wiederholungseinheiten, die vorzugsweise ausgewählt sind unter (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x1</sub>, (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub> und ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sub>x3</sub>, wobei x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> und x<sub>3</sub> unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 100, vorzugsweise 3 bis 80, stehen. Die Summe aus x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>

und x3 steht für eine ganze Zahl von 2 bis 300, vorzugsweise 3 bis 100. In Polyoxyalkylenen, die zwei oder drei verschiedenartige Wiederholungseinheiten aufweisen, ist die Reihenfolge beliebig, d. h. es kann sich um statistisch verteilte, alternierende oder blockförmige Wiederholungseinheiten handeln. Das zuvor für die Polyoxyalkylene Gesagte gilt analog für Polyalkylenimine, wobei das Sauerstoffatom jeweils durch eine Gruppe NR<sup>e</sup> ersetzt ist, worin R<sup>e</sup> vorzugsweise für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch substituierte Alkylreste. Substituierte Alkylgruppen können in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette einen oder mehrere (z. B. 1, 2, 3, 4, 5 oder mehr als 5) Substituenten aufweisen. Diese sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Hydroxy, SH, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, Nitro und Cyano, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Carboxylat und Sulfonat stehen für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäureester- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylsubstituenten der Alkylgruppen können ihrerseits unsubstituiert oder substituiert sein; geeignete Substituenten sind die nachfolgend für diese Gruppen genannten.

Die vorstehenden Ausführungen zu Alkyl gelten auch für die Alkylteile in Alkoxy, Alkylamino, Alkylthio (Alkylsulfanyl), Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, etc.

Geeignete substituierte Alkylreste sind die folgenden:

Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl, 12-Carboxydodecyl und 14 Carboxytetradecyl;

Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfopentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfododecyl und 14-Sulfotetradecyl;

2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 3- und 4-Hydroxybutyl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl;

2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 3- und 4-Cyanobutyl;

2-Chlorethyl, 2- und 3-Chlorpropyl, 2-, 3- und 4-Chlorbutyl, 2-Bromethyl, 2- und 3-Brompropyl und 2-, 3- und 4-Brombutyl;

2-Nitroethyl, 2- und 3-Nitropropyl und 2-, 3- und 4-Nitrobutyl.

Beispiele für Alkoxy sind: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy und Hexoxy;

Beispiele für Alkylthio sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Pentylthio und Hexylthio.

5

Durch Aryl substituierte Alkylreste ("Arylalkyl") weisen wenigstens eine, wie nachfolgend definierte, unsubstituierte oder substituierte Arylgruppe auf. Dabei kann die Alkylgruppe in "Arylalkyl" wenigstens einen weiteren Substituenten tragen und/oder durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-,  
10 -S-, -NR<sup>e</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein. Arylalkyl steht vorzugsweise für Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, besonders bevorzugt für Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, z. B. für Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenprop-1-yl, 2-Phenprop-1-yl, 3-Phenprop-1-yl, 1-Phenbut-1-yl, 2-Phenbut-1-yl, 3-Phenbut-1-yl, 4-Phenbut-1-yl, 1-Phenbut-2-yl, 2-Phenbut-2-yl, 3-Phenbut-2-yl, 4-Phenbut-2-yl, 1-Methyl-2-phenethyl,  
15 1,1-Dimethyl-2-phenethyl oder 1-Benzyl-1-methylprop-1-yl; vorzugsweise für Benzyl und 2-Phenethyl.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, die in Abhängigkeit von der Kettenlänge eine oder mehrere  
20 Doppelbindungen (z. B. 1, 2, 3, 4 oder mehr als 4) tragen können. Bevorzugt sind C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-, besonders bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylgruppen. Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst auch substituierte Alkenylgruppen, welche einen oder mehrere (z. B. 1, 2, 3, 4 5 oder mehr als 5) Substituenten tragen können. Geeignete Substituenten sind z. B. ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Hydroxy, SH, COOH,  
25 Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, NE<sup>3</sup>E<sup>4</sup>, Nitro und Cyano, wobei E<sup>3</sup> und E<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

Alkenyl steht dann beispielsweise für Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Butenyl,  
30 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, Penta-1,3 dien-1-yl, Hexa-1,4-dien-1-yl, Hexa-1,4-dien-3-yl, Hexa-1,4-dien-6-yl, Hexa-1,5-dien-1-yl, Hexa-1,5-dien-3-yl, Hexa-1,5-dien-4-yl, Hepta-1,4-dien-1-yl, Hepta-1,4-dien-3-yl, Hepta-1,4-dien-6-yl, Hepta-1,4-dien-7-yl, Hepta-1,5-dien-1-yl, Hepta-1,5-dien-3-yl, Hepta-1,5-dien-4-yl,  
35 Hepta-1,5-dien-7-yl, Hepta-1,6-dien-1-yl, Hepta-1,6-dien-3-yl, Hepta-1,6-dien-4-yl, Hepta-1,6-dien-5-yl, Hepta-1,6-dien-2-yl, Octa-1,4-dien-1-yl, Octa-1,4-dien-2-yl, Octa-1,4-dien-3-yl, Octa-1,4-dien-6-yl, Octa-1,4-dien-7-yl, Octa-1,5-dien-1-yl, Octa-1,5-dien-3-yl, Octa-1,5-dien-4-yl, Octa-1,5-dien-7-yl, Octa-1,6-dien-1-yl, Octa-1,6-dien-3-yl, Octa-1,6-dien-4-yl, Octa-1,6-dien-5-yl, Octa-1,6-dien-2-yl,  
40 Deca-1,4-dienyl, Deca-1,5-dienyl, Deca-1,6-dienyl, Deca-1,7-dienyl, Deca-1,8-dienyl, Deca-2,5-dienyl, Deca-2,6-dienyl, Deca-2,7-dienyl, Deca-2,8-dienyl und dergleichen. Die Ausführungen zu Alkenyl gelten auch für die Alkenylgruppen in Alkenyloxy, Alke-

nylthio, etc.

Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylgruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl. Substituierte Cycloalkylgruppen können einen oder mehrere (z. B. 1, 2, 3, 4, 5 oder mehr als 5) Substituenten aufweisen. Diese sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl sowie den zuvor für die Alkylgruppen genannten Substituenten. Die Cycloalkylgruppen tragen im Falle einer Substitution vorzugsweise eine oder mehrere, beispielsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen.

Beispiele für bevorzugte Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl.

Der Ausdruck "Cycloalkenyl" umfasst unsubstituierte und substituierte einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl, Cyclohexen-4-yl und dergleichen. Geeignete Substituenten sind die zuvor für Cycloalkyl genannten.

Der Ausdruck "Polycyclyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinn Verbindungen, die wenigstens zwei Ringe enthalten, unabhängig davon, wie diese Ringe verknüpft sind. Hierbei kann es sich um carbocyclische und/oder heterocyclische Ringe handeln. Die Ringe können über Einfach- oder Doppelbindung verknüpft ("mehrkernige Verbindungen"), durch Annelierung verbunden ("kondensierte Ringsysteme") oder überbrückt ("überbrückte Ringsysteme", "Käfigverbindungen") sein. Bevorzugte polycyclische Verbindungen sind überbrückte Ringsysteme und kondensierte Ringsysteme. Kondensierte Ringsysteme können durch Annelierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsys-

temen sind ortho-kondensierte Ringsysteme. Zu den überbrückten Ringsystemen zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche, die nicht zu den mehrkernigen Ringsystemen und nicht zu den kondensierten Ringsystemen zählen und bei denen mindestens zwei Ringatome zumindest zwei verschiedenen Ringen angehören. Bei den überbrückten Ringsystemen unterscheidet man je nach Anzahl der Ringöffnungsreaktionen, die formal erforderlich sind, um zu einer offenkettigen Verbindung zu gelangen, Bi-, Tri-, Tetracyclo- Verbindungen usw., die aus zwei, drei, vier usw. Ringen bestehen. Der Ausdruck "Bicycloalkyl" umfasst dabei bicyclische Kohlenwasserstoffreste mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen wie Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl, Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl, Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl, Bicyclo[3.3.0]octyl, Bicyclo[4.4.0]decyl und dergleichen.

Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Aryl steht vorzugsweise für unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, Chrysenyl, Pyrenyl, etc., und besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl. Substituierte Aryle können in Abhängigkeit von der Anzahl und Größe ihrer Ringsysteme einen oder mehrere (z. B. 1, 2, 3, 4, 5 oder mehr als 5) Substituenten aufweisen. Diese sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Hydroxy, SH, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>5</sup>E<sup>6</sup>, Nitro und Cyano, wobei E<sup>5</sup> und E<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Besonders bevorzugt steht Aryl für Phenyl, das im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten tragen kann.

Aryl, das einen oder mehrere Reste trägt, steht beispielsweise für 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl.

Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht-aromatische, ungesättigte oder vollständig gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 5 bis 8 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und einer Gruppe  $-NR^e$  ersetzt sind und das unsubstituiert ist oder mit einer oder mehreren, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppen substituiert ist. Beispielfür solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetrahydrothiophenyl, Dihydrothien-2-yl, Tetrahydrofuran-2-yl, Dihydrofuran-2-yl, Tetrahydropranyl, 1,2-Oxazolin-5-yl, 1,3-Oxazolin-2-yl und Dioxanyl genannt.

Der Ausdruck "Heteroaryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heteroaromatische, ein- oder mehrkernige Gruppen, enthaltend beispielsweise ein, zwei, drei oder vier Heteroatome aus der Gruppe O, N,  $-NR^e$  oder S als Ringatome, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, tragen können. Die Substituenten sind vorzugsweise ausgewählt unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Halogen und Cyano.

Über ein Stickstoffatom gebundene 5- bis 7-gliedrige Heterocycloalkyl- oder Heteroarylreste, die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, stehen beispielsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrrolidinyl, Pyrazolinyl, Pyrazolidinyl, Imidazolinyl, Imidazolidinyl, Pyridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Oxazolyl, Isooxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Indolyl, Chinolinyl, Isochinolinyl oder Chinaldinyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäureester- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

Der Ausdruck "Acyl" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 1 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Formyl-, Acetyl-, Propanoyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

Die Reste  $E^1$  bis  $E^3$ ,  $E^4$  bis  $E^6$ ,  $E^7$  bis  $E^9$  beziehungsweise  $E^{10}$  bis  $E^{12}$  sind unabhängig

voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl. Die Gruppen NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup> stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Anionäquivalent X" ein einwertiges Anion oder den einfach negativ geladenen Anteil eines mehrwertigen Anions. Das Anion X<sup>-</sup> dient ausschließlich als Gegenion, um positiv geladene Gruppen auszugleichen, und ist frei wählbar unter einwertigen Anionen und dem Anteil eines

10 mehrwertigen Anions, der einer einfachen negativen Ladung entspricht. Beispiele geeigneter Anionen sind Halogenidanionen X<sup>-</sup>, beispielsweise Chlorid and Bromid. Bevorzugte Anionen sind weiterhin Sulfate und Sulfonate, beispielsweise SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Tosylat, Trifluoromethanesulfonat und Methylsulfonat.

15 In den Verbindungen der Formel I steht der Rest R vorzugsweise für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Polycyclyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, wie zuvor definiert.

Bevorzugt steht der Rest R für unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder

20 ein- oder mehrfach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wobei die Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Halogen, Phenyl, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl und SO<sub>3</sub>H. Dazu zählen beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl,

25 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl,

30 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluoropentyl, Undecylfluorisopentyl, 6-Hydroxyhexyl und Propylsulfonsäure;

35

Bevorzugt steht der Rest R weiterhin für Alkoxy, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Hydroxyalkoxy, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise jeweils 1 bis 14 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome, aufweisen. Bevorzugt steht der Rest R weiterhin für ein Polyalkylenoxid mit 3 bis 100 Einheiten und einem Wasserstoff

40 oder einem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl als Endgruppe, wie beispielsweise R<sup>A</sup>O-(CHRB-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-CHR<sup>B</sup>-CH<sub>2</sub>- oder R<sup>A</sup>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- mit R<sup>A</sup> und R<sup>B</sup> bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und m bevorzugt 0 bis 3, ins-

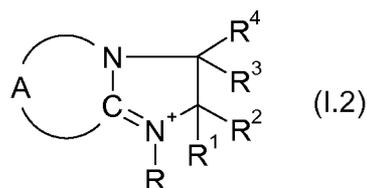
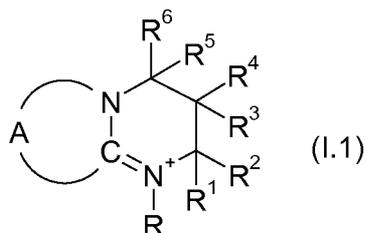
besondere 3-Oxabutyl, 3-Oxapentyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

5 Bevorzugt steht der Rest R weiterhin für Vinyl oder Allyl.

Besonders bevorzugt steht der Rest R für Wasserstoff und unverzweigtes und unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl oder  
10 1-Octadecyl, sowie Allyl.

Speziell steht der Rest R für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Butyl und 1-Octyl.

Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I ausgewählt unter Verbindungen der  
15 Formeln (I.1) oder (I.2)



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> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Polycyclyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsufinyl, Alkylsulfonyl, Halogen, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, Nitro, Alkoxy-carbonyl, COOH, Carboxylat, Formyl, Acyl oder CN stehen, worin E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,  
20

wobei die Reste 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>, die für Alkylreste stehen 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Heterocycloalkoxy, Heterocycloalkylthio, Aryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Hydroxy, SH, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>4</sup>E<sup>5</sup>, NE<sup>4</sup>E<sup>5</sup>E<sup>6</sup>X<sup>-</sup>, Halogen, Nitro, Formyl, Acyl und CN, aufweisen können,  
30 worin E<sup>4</sup>, E<sup>5</sup> und E<sup>6</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht und

wobei die Reste 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>, die für die Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Polycyclyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl stehen, 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> genannten Substituenten; oder  
35

R<sup>1</sup> mit R<sup>3</sup> und/oder, falls vorhanden, R<sup>4</sup> mit R<sup>6</sup> gemeinsam mit den Ringkohlenstoffen, an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Carbo- oder Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Carbo- oder Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Halogen, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>7</sup>E<sup>8</sup>, NE<sup>7</sup>E<sup>8</sup>E<sup>9</sup>X<sup>-</sup>, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Formyl, Acyl und CN stehen, worin E<sup>7</sup>, E<sup>8</sup> und E<sup>9</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht,

wobei in den Verbindungen der Formel (I.1) R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> auch gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den Ringatomen, die diese Reste tragen, stehen können.

Bevorzugt steht in den Verbindungen der Formeln I.1 und I.2 die Gruppe A zusammen mit der C-N-Gruppe, an die sie gebunden ist, für einen 4- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten oder aromatischen Heterocyclus, der gegebenenfalls substituiert ist und/oder der gegebenenfalls weitere Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen aufweisen kann und/oder der weitere anellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische Carbocyclen oder Heterocyclen umfassen kann.

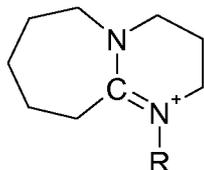
Besonders bevorzugt steht A zusammen mit der C-N-Gruppe, an die es gebunden ist, einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus bildet, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>10</sup>E<sup>11</sup>, NE<sup>10</sup>E<sup>11</sup>E<sup>12</sup>X<sup>-</sup>, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Formyl, Acyl und CN, worin E<sup>10</sup>, E<sup>11</sup> und E<sup>12</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht..

Besonders bevorzugt steht A für eine unsubstituierte, lineare C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenbrücke, insbesondere für eine unsubstituierte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenbrücke.

Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I ausgewählt unter Kationen von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). R steht in diesem Fall insbesondere für Besonders bevorzugt steht der Rest R für

Wasserstoff oder unverzweigtes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl oder 1-Octadecyl, sowie Allyl.

- 5 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I.1) sind 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium Kationen,



worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Butyl oder Octyl steht.

10

Das Anion Y<sup>-</sup> der erfindungsgemäß verwendeten ionischen Flüssigkeiten ist ausgewählt unter super-sauren Lewissäure-Lewisbase-Addukt.

15

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "super-saure Lewissäure-Lewisbase-Addukte" solche Lewissäure-Lewisbase-Addukte, die in protonierter Form einen pK<sub>s</sub>-Wert aufweisen, welcher kleiner dem einer starken Säure bzw. kleiner oder gleich dem pK<sub>s</sub>-Wert einer überaus starken Säure ist. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß verwendeten super-sauren Lewissäure-Lewisbase-Addukte in protonierter Form einen pK<sub>s</sub>-Wert < -7 auf, d.h. einen kleineren pK<sub>s</sub>-Wert als HCl.

20

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Lewissäure-Lewisbase-Addukt" komplexe Anionen, die durch die Anlagerung eines Anions, speziell eines Chlorids oder Bromids, an eine Lewissäure gebildet werden. Dabei können die Anlagerungsprodukte auch Addukte mit einem oder zwei weiteren (gleichen oder verschiedenen) Lewissäuremolekülen bilden.

25

Üblicherweise sind geeignete Lewissäure-Lewisbase-Addukte ausgewählt unter Verbindungen der Formel [Met<sub>a</sub>Z<sub>b</sub>]<sup>-</sup>, worin der Wert von b dem Produkt von Oxidationszahl des Metalls oder Halbmetalls Met und dem Index a, plus 1 entspricht, d.h. b = a \* Ox + 1, wobei Ox für die Oxidationszahl des Metalls oder Halbmetalls steht. Üblicherweise weist a einen Wert im Bereich von 1 bis 3 auf. Bevorzugt steht in den Lewissäure-Lewisbase-Addukten a für 2 oder 3.

30

Wenn a für 2 oder 3 steht, können die im Lewissäure-Lewisbase-Addukt enthaltenen Metalle oder Halbmetalle Met gleich oder verschieden sein. Lewissäure-Lewisbase-Addukte mit verschiedenen Metallen entstehen beispielsweise, wenn sich zuerst ein Lewissäure-Lewisbase-Addukt aus einer Lewissäure und einem Halogenidion bildet und dieses sich anschließend mit einer weiteren, von der ersten Lewissäure verschie-

35

denen Lewisäure unter Adduktbildung umsetzt. Vorzugsweise sind jedoch alle im Lewisäure-Lewisbase-Addukt  $[\text{Met}_a\text{Z}_b]^-$  enthaltenen Met gleich.

- 5 Im Lewisäure-Lewisbase-Addukt der Formel  $[\text{Met}_a\text{Z}_b]^-$  kann Z gleich oder verschieden sein. Lewisäure-Lewisbase-Addukte mit gemischten Z werden beispielsweise erhalten, wenn, wie oben beschrieben, das Lewisäure-Lewisbase-Addukt aus zwei verschiedenen Lewisäuren entsteht. Alternativ erhält man sie, wenn Lewisäuren mit gemischten Halogenatomen eingesetzt werden oder wenn das Halogenidion, das als Lewisbase fungiert, vom Halogenatom der Lewisäure verschieden ist. Speziell sind  
10 alle im Lewisäure-Lewisbase-Addukt der Formel  $[\text{Met}_a\text{Z}_b]^-$  enthaltenen Z gleich, insbesondere steht Z für Chlor oder Brom.

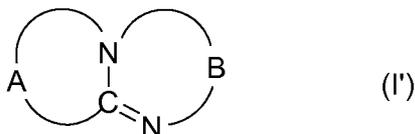
- Beispiele geeigneter Lewisäuren des Lewisäure-Lewisbase-Addukts sind die Chloride und Bromide von Metallen und Halbmetallen, die eine Elektronenlücke aufweisen,  
15 wie B, Al, Ti, V, Fe, Zn, Cu, Sn, Ga, Zr, Mo, Nb, Sb und In.

- Bevorzugte Lewisäuren sind ausgewählt unter  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{VCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{Cu(I)Cl}$ ,  $\text{Cu(I)Br}$ ,  $\text{Cu(II)Cl}_2$ ,  $\text{Cu(II)Br}_2$ ,  $\text{Nb(V)Cl}_5$ ,  $\text{Sn(II)Cl}_2$ ,  $\text{Sn(II)Br}_2$ ,  $\text{Sn(IV)Cl}_4$  und  $\text{Sn(IV)Br}_4$ .  
20

- Dementsprechend sind Beispiele geeigneter Anionen  $\text{Y}^-$  ausgewählt unter  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{BBr}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{TiCl}_5^-$ ,  $\text{VCl}_6^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{FeBr}_4^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{ZnBr}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuBr}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuBr}_3^-$ ,  $\text{NbCl}_6^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{SnBr}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_5^-$  und  $\text{SnBr}_5^-$ .

- 25 Bevorzugte Anionen  $\text{Y}^-$  sind ausgewählt unter  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{BBr}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{TiCl}_5^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{FeBr}_4^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$  und  $\text{Fe}_3\text{Cl}_{10}^-$ . Besonders bevorzugt sind die Anionen  $\text{Y}^-$  ausgewählt unter  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$  und  $\text{Fe}_3\text{Cl}_{10}^-$ . Ganz besonders sind die Anionen  $\text{Y}^-$  für  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  oder  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , speziell für  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ .

- 30 Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten der Formel  $\text{X}^+\text{Y}^-$  können analog zur Herstellung bekannter ionischer Flüssigkeiten beispielsweise durch Umsetzen einer Verbindung der Formel (I),



35

worin A und B unabhängig voneinander eine der zuvor für die Verbindungen der Formel (I) gegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Ammoniumsalz der Formel  $(\text{NH}_4)^+\text{Y}^-$  oder mit einer Säure der Formel  $\text{HY}$  bereitgestellt werden. Alternativ können die ionischen Flüssigkeiten der Formel  $\text{X}^+\text{Y}^-$  auch durch Anionenaustausch an ioni-

schen Flüssigkeiten der Formel  $X^+W^-$  bereitgestellt werden, worin  $X^+$  eine der für die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten gegebenen Bedeutungen aufweist und  $W^-$  ein von  $Y^-$  in den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten verschiedenes Anion bzw. Anion-äquivalent ist.

5

Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten eignen sich in besonders vorteilhafter Weise zur Katalyse chemischer Reaktionen. Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich dabei insbesondere durch hohe katalytische Aktivität und hohe Standzeiten aus. Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten nach erfolgter Umsetzung nahezu vollständig aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und erneut in den zu katalysierenden chemischen Reaktionen einsetzen.

10

Demzufolge betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung einen Katalysator umfassend eine erfindungsgemäße ionische Flüssigkeit oder bestehend aus einer erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit. Als Katalysatoren eignen sich insbesondere die zuvor als bevorzugt beschriebenen erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Katalyse chemischer Reaktionen, wobei man die chemische Reaktion in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen eines erfindungsgemäßen Katalysators vornimmt.

20

Wie der Fachmann erkennen wird, wird die eingesetzte Menge an erfindungsgemäßigem Katalysator durch die zu katalysierende chemische Reaktion bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Mengen eines erfindungsgemäßen Katalysators als "katalytisch aktiv" bezeichnet, die geeignet ist, die zu katalysierende chemische Reaktion nicht nur unerheblich zu beschleunigen und/oder die Selektivität der zu katalysierenden chemischen Reaktion gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen nicht nur unerheblich zu erhöhen. Häufig wird man für diesen Zweck die erfindungsgemäßen Katalysatoren in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Mol, insbesondere von 0,01 bis 0,1 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol einer der in der chemischen Reaktion umzusetzenden Verbindungen, verwenden. In einer weiteren häufigen Ausführungsform wird man den erfindungsgemäßen Katalysator in etwa äquimolaren Mengen, beispielsweise in einer Menge von 0,8 bis 1,5 Mol, bezogen auf 1 Mol einer der in der chemischen Reaktion umzusetzenden Verbindungen, zu verwenden. In einer weiteren häufigen Ausführungsform wird man den erfindungsgemäßen Katalysator in deutlichem Überschuss verwenden, d.h. in einer Menge von wenigstens 2 Mol, beispielsweise 2 bis 50 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol einer der in der chemischen Reaktion umzusetzenden Verbindungen. In dieser Ausführungsform wird man den erfindungsgemäßen Katalysator als Solvens bzw. Co-Solvens der zu katalysierenden chemischen Reaktion verwenden.

25

30

35

40

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind zur Katalyse einer Vielzahl von chemi-

- schen Reaktionen geeignet, insbesondere solcher Reaktionen, die durch Gegenwart von Säuren katalysiert werden. Beispiele chemischer Reaktionen worin die erfindungsgemäßen Katalysatoren vorteilhafterweise verwendet werden können sind Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen, wie beispielsweise die Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung, Umlagerungsreaktionen, Oligomerisations- und Polymerisationsreaktionen, wie beispielsweise die Butenoligomerisation oder die Ziegler-Natta-Polymerisation, Cycloadditionen, wie beispielsweise die Diels-Alder-Reaktion, Hydrierungen, Hydroformylierungen, Carbonylierungen oder Aldolreaktionen.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Katalyse von Alkylierungsreaktionen an Aromaten, Acylierungsreaktionen an Aromaten, Umlagerungsreaktionen und Polymerisationsreaktionen.
- 15 Bezüglich der allgemeinen Verfahrensparameter der zu katalysierenden chemischen Reaktionen, wie Reaktionsgefäß, Temperatur, Druck, Solvens etc., wird ohne spezielle Bevorzugungen auf die dem Fachmann bekannten Verfahrensparameter dieser chemischen Reaktionen verwiesen. Abweichend von den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren setzt man an Stelle der darin beschriebenen Katalysatoren in dem erfindungsgemäßen Verfahren die erfindungsgemäßen Katalysatoren verwenden. Aufgrund
- 20 der hohen katalytischen Aktivität und der Stabilität der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird man häufig geringere Mengen an Katalysator einsetzen können. Zudem wird man aufgrund der guten Rückgewinnbarkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren in der Regel Maßnahmen zur Rückgewinnung und gegebenenfalls zur Rückführung der erfindungsgemäßen Katalysatoren vorsehen.
- 25 Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft eine Formylierungsreaktion an Toluol, wobei die Reaktion in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen eines erfindungsgemäßen Katalysators durchgeführt wird.
- 30 Eine weitere spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft eine Umlagerungsreaktion von Tetrahydrodicyclopentadien zu Adamantan, wobei die Reaktion in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen eines erfindungsgemäßen Katalysators durchgeführt wird.
- 35 Eine weitere spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft eine Polymerisationsreaktion von C<sub>4</sub>-Olefinen oder deren Gemischen, insbesondere die Polymerisation von Isobuten, wobei die Reaktion in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen eines erfindungsgemäßen Katalysators durchgeführt wird.
- 40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators zur Katalyse chemischer Reaktionen und insbesondere zur Katalyse von Alkylierungsreaktionen an Aromaten, Acylierungsreaktionen an

Aromaten, Umlagerungsreaktionen oder Polymerisationsreaktionen. Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen gilt das zuvor Gesagte sinngemäß.

5 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1: Polymerisation von Isobuten

10 In einen Spaltröhrenreaktor werden bei einer Innentemperatur von  $-44\text{ °C}$  Isobuten (10,6 g/min), Heptan (28g /min) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium Heptachloro-dialuminat (HDBU- $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ , 2  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) kontinuierlich eingetragen und das dem Eintrag entsprechende Volumen dem Reaktionsgemisch als Austrag entnommen. Nach einer Einlaufzeit von 20 min wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten der Austrag gesammelt und unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Um-

15 setzung zu Polyisobuten wurde beobachtet. Das isolierte Produkt wies folgende Eigenschaften auf: Staudinger Index:  $J_0 = 97\text{ cm}^3/\text{g}$ .

Der Staudinger Index ( $J_0$ ) wurde an einer Lösung des erhaltenen Polymers in Isooctan bei einer Temperatur von  $20\text{ °C}$  bestimmt. Die Durchlaufzeiten in einem Mikro-

20 Ubbelohde-Viskosimeter einer 0,1-, 0,2-, 0,5- und 1%igen Lösung wurden bestimmt. Hieraus wurde der Staudinger Index nach der Schulz-Blaschke-Formel unter Anwendung der Hagenbach-Korrektur berechnet.

#### Beispiel 2: Formylierung von Toluol

25 In einem Autoklaven wurde 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium Heptachloro-dialuminat (HDBU- $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ , 35 g) und Toluol (8 ml) vorgelegt. Nach dreimaligem Spülen des Autoklaven mit CO wurde ein CO-Druck von 30 bar aufgepresst. Der Autoklav wurde auf  $50\text{ °C}$  erwärmt und der CO-Druck auf 50 bar eingestellt. Unter diesen Bedin-

30 gungen wurde das Reaktionsgemisch 13 Stunden der Reaktion überlassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entspannen wurde das Reaktionsgemisch mit Toluol extrahiert (3 x 100 ml). Die Toluolphasen wurden vereint, zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum vom Toluol befreit. Der Rückstand (3,2 g) bestand zu 67,6 % aus 4-Methylbenzaldehyd und zu 11,8 % aus

35 2-Methylbenzaldehyd.

**Beispiel 3: Umlagerung von Methylcyclopentan zu Cyclohexan**

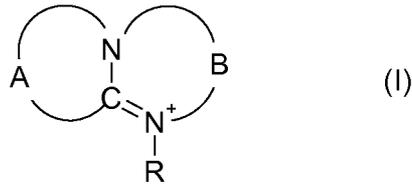
In einem 250-ml-Rührbehälter mit Scheibenrührer, Intensivkühler und 200-ml-  
5 Zulaufgefäß wurde unter Argonatmosphäre 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium Heptachlorodialuminat (HDBU- $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ , 167 ml) vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Unter Rühren wurde auf 60 °C erwärmtes Methylcyclopentan (33 ml) zum vorgelegten HDBU- $\text{Al}_2\text{Cl}_7$  gegeben. Nach dreistündigem Rühren wurde dem Reaktionsgemisch ein Aliquot entnommen und auf seine Bestandteile untersucht. Das Reaktionsgemisch enthielt  
10 Cyclohexan und Methylcyclopentan in einem Verhältnis von 80 : 20.

**Beispiel 4: Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien zu Adamantan**

Eine Lösung von Tetrahydrodicyclopentadien (95%ig in Methanol, 14,8 g) in Dichlormethan wurde  $\text{CaCl}_2$  versetzt. Nach 12 Stunden wurde der Feststoff abfiltriert und das  
15 Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 ml) aufgenommen und in einen Autoklaven mit Begasungsrührer überführt. Zu der Lösung wurde 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium Heptachlorodialuminat (HDBU- $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ , 18,2 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei  
20 140 °C unter Eigendruck gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan aus dem Autoklaven gespült und unter Rühren und Kühlung langsam mit Wasser (100 ml) versetzt. Nach Trennung der Phasen, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand (12,7 g) bestand zu 42 Gew.-%  
25 aus Adamantan und zu 18,8 Gew.-% aus exo-Tetrahydrodicyclopentadien.

Patentansprüche

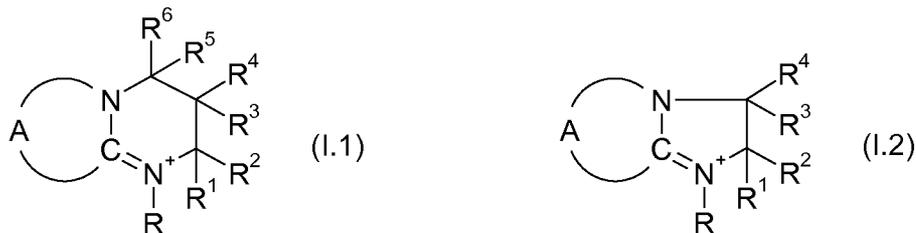
1. Ionische Flüssigkeit der Formel  $X^+Y^-$ , worin das Anion  $Y^-$  ausgewählt ist unter einfach negativ geladenen super-sauren Lewissäure-Lewisbase-Addukten und  
 5 worin das Kation  $X^+$  ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I,



worin

- 10 A zusammen mit der C-N-Gruppe, an die es gebunden ist, einen 4- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten oder aromatischen Cyclus bildet, der gegebenenfalls substituiert ist und/oder der gegebenenfalls weitere Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen aufweisen kann und/oder  
 15 der weitere annelierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische Carbocyclen oder Heterocyclen umfassen kann,
- B zusammen mit der Amidinogruppe, an deren Stickstoffatome es gebunden ist, einen 4- bis 8-gliedrigen, ein- oder mehrfach ungesättigten, nicht-aromatischen Cyclus bildet, der gegebenenfalls substituiert ist und weitere  
 20 annelierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische Carbocyclen oder Heterocyclen umfassen kann, und
- R für Wasserstoff oder einen Organylrest steht.

- 25 2. Ionische Flüssigkeit nach Anspruch 1, worin die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln (I.1) und (I.2),



worin

30

R und A eine der in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen aufweisen, und

5 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> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Polycyclyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogen, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, Nitro, Alkoxycarbonyl, COOH, Carboxylat, Formyl, Acyl oder CN stehen, worin E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

10 wobei die Reste 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>, die für Alkylreste stehen, 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Heterocycloalkoxy, Heterocycloalkylthio, Aryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Hydroxy, SH, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>4</sup>E<sup>5</sup>, NE<sup>4</sup>E<sup>5</sup>E<sup>6</sup>X<sup>-</sup>, Halogen, Nitro, Formyl, Acyl und CN, aufweisen können, worin E<sup>4</sup>, E<sup>5</sup> und E<sup>6</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht, und

20 wobei die Reste 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>, die für die Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Polycyclyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl stehen, 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> genannten Substituenten; oder

25 R<sup>1</sup> mit R<sup>3</sup> und/oder, falls vorhanden, R<sup>4</sup> mit R<sup>6</sup> gemeinsam mit den Ringkohlenstoff, an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Carbo- oder Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Carbo- oder Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Halogen, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>7</sup>E<sup>8</sup>, NE<sup>7</sup>E<sup>8</sup>E<sup>9</sup>X<sup>-</sup>, Nitro, Alkoxycarbonyl, Formyl, Acyl und CN stehen, worin E<sup>7</sup>, E<sup>8</sup> und E<sup>9</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht,

35 wobei in den Verbindungen der Formel (I.1) R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> auch gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den Ringatomen, die diese Reste tragen, stehen können.

40 3. Ionische Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei in den Verbindungen der Formel (I) die Gruppe A zusammen mit der C-N-Gruppe, an die diese gebunden ist, einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus bildet, der gegebenenfalls

- zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, COOH, Carboxylat, SO<sub>3</sub>H, Sulfonat, NE<sup>10</sup>E<sup>11</sup>, NE<sup>10</sup>E<sup>11</sup>E<sup>12</sup>X<sup>-</sup>, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Formyl, Acyl und CN, worin E<sup>10</sup>, E<sup>11</sup> und E<sup>12</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X<sup>-</sup> für ein Anionäquivalent steht.
- 5
- 10
4. Ionische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen der Formel I ausgewählt ist unter Kationen von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und Kationen von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.
- 15
5. Ionische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Anion Y<sup>-</sup> der ionischen Flüssigkeit ausgewählt ist unter BCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, BBr<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, TiCl<sub>5</sub><sup>-</sup>, VCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, ZnBr<sub>3</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CuBr<sub>3</sub><sup>-</sup>, NbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, SnBr<sub>3</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>5</sub><sup>-</sup> und SnBr<sub>5</sub><sup>-</sup>.
- 20
6. Ionische Flüssigkeit nach Anspruch 5, wobei in den Verbindungen der Formel I das Anion Y<sup>-</sup> ausgewählt ist unter Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> und Fe<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>
7. Ionische Flüssigkeit nach Anspruch 6, wobei in den Verbindungen der Formel I das Anion Y<sup>-</sup> für Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> steht.
- 25
8. Katalysator umfassend eine ionische Flüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 30
9. Verfahren zur Katalyse chemischer Reaktionen, wobei man die Reaktion in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen eines Katalysators gemäß Anspruch 8 vornimmt.
- 35
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die katalysierte chemische Reaktion ausgewählt ist unter Alkylierungsreaktionen an Aromaten, Acylierungsreaktionen an Aromaten, Umlagerungsreaktionen und Polymerisationsreaktionen.
- 40
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die katalysierte chemische Reaktion eine Formylierungsreaktion an Toluol ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die katalysierte chemische Reaktion eine Umlagerungsreaktion von Tetrahydrodicyclopentadien zu Adamantan ist.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die katalysierte chemische Reaktion eine Polymerisationsreaktion von C<sub>4</sub>-Olefinen oder deren Gemischen ist.
- 5 14. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 8 zur Katalyse chemischer Reaktionen.
- 10 15. Verwendung gemäß Anspruch 11, wobei die chemische Reaktion ausgewählt ist unter Alkylierungsreaktionen an Aromaten, Acylierungsreaktionen an Aromaten, Umlagerungsreaktionen und Polymerisationsreaktionen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/058396

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C07D487/04 B01J31/02 C08J3/09

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D B01J C08J

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, BEILSTEIN Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | REED R. ET AL.:<br>ANGEWANDTE CHEMIE,<br>vol. 105, no. 3, 1993, page 464-465,<br>XP002550198<br>compound 2C                    | 1-3, 5, 8             |
| Y         | TOLSTIKOVA L. L. ET AL.:<br>RUSS. J. ORG. CHEM.,<br>vol. 42, no. 7, 2006, page 1068-1074,<br>XP002550199<br>the whole document | 1-15                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 Oktober 2009

Date of mailing of the International search report

05/11/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grassi, Damian

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/058396

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y  | <p>WASSERSCHIED P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten, neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse"<br/>ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, no. 112,<br/>1 January 2000 (2000-01-01), pages 3926-3945, XP002271050<br/>ISSN: 1433-7851<br/>page 3929 - page 3930<br/>page 3934 - page 3935</p> | 1-15                  |
| Y  | <p>WO 2008/043837 A (BASF AG [DE]; D ANDOLA GIOVANNI [DE]; SZARVAS LASZLO [DE]; MASSONNE KL) 17 April 2008 (2008-04-17)<br/>page 17, line 23; claim 1</p>  | 1-15                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2009/058396**

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

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

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: **1-15**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  

**See next page PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

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

**Continuation of Box II.2****Claims 1-15 (in part)**

**Claim 1 relates to an extremely large number of possible compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed compounds, see the examples 1 to 4. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).**

**The search on claim 1 was restricted to the subject matter of claim 5 in combination with claim 4, which is supported by the description.**

**The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2009/058396

| Patent document cited in search report |   | Publication date |    | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|------------------|
| WO 2008043837                          | A | 17-04-2008       | CN | 101522985 A             | 02-09-2009       |
|  |   |                  | EP | 2074255 A1              | 01-07-2009       |

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/058396

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07D487/04 B01J31/02 C08J3/09

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C07D B01J C08J

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, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | REED R. ET AL.:<br>ANGEWANDTE CHEMIE,<br>Bd. 105, Nr. 3, 1993, Seite 464-465,<br>XP002550198<br>Verbindung 2C                  | 1-3,5,8            |
| Y          | TOLSTIKOVA L. L. ET AL.:<br>RUSS. J. ORG. CHEM.,<br>Bd. 42, Nr. 7, 2006, Seite 1068-1074,<br>XP002550199<br>das ganze Dokument | 1-15               |

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

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2009

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

05/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Grassi, Damian

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/058396

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| Y   | WASSERSCHIED P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten, neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse"<br>ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, Nr. 112,<br>1. Januar 2000 (2000-01-01), Seiten 3926-3945, XP002271050<br>ISSN: 1433-7851<br>Seite 3929 - Seite 3930<br>Seite 3934 - Seite 3935 | 1-15               |
| Y   | WO 2008/043837 A (BASF AG [DE]; D ANDOLA GIOVANNI [DE]; SZARVAS LASZLO [DE]; MASSONNE KL) 17. April 2008 (2008-04-17)<br>Seite 17, Zeile 23; Anspruch 1   | 1-15               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/058396

## Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

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

1.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
  
2.  Ansprüche Nr. **1-15(Teil)**  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe BEIBLATT PCT/ISA/210**
  
3.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

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

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

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

### Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

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

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-15(Teil)

Der Anspruch 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen gefunden werden, siehe Beispiele 1 bis 4. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23).

Die Recherche von Anspruch 1 wurde auf den Gegenstand des Anspruchs 5 in Kombination mit Anspruch 4 beschränkt, der durch die Beschreibung gestützt ist.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058396

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2008043837 A                                    | 17-04-2008                    | CN 101522985 A<br>EP 2074255 A1   | 02-09-2009<br>01-07-2009      |
| -----  |                               |                                   |                               |