

(19)



(11)

EP 3 889 161 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.10.2021 Patentblatt 2021/40

(51) Int Cl.:
C07F 15/00 (2006.01) C07C 67/38 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20166581.7**

(22) Anmeldetag: **30.03.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Evonik Operations GmbH**
45128 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **YANG, Ji**
Heilongjiang Province
Harbin City (CN)

• **JACKSTELL, Ralf**
18106 Rostock (DE)
• **BELLER, Matthias**
18211 Ostseebad Nienhagen (DE)
• **FRANKE, Robert**
45772 Marl (DE)

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association**
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)

(54) **PLATIN-KOMPLEXE MIT BENZYLBASIERTEN DIPHOSPHINLIGANDEN FÜR DIE KATALYSE DER ALKOXYCARBONYLIERUNG ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN**

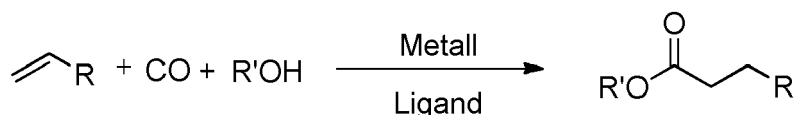
(57) Platin-Komplexe mit benzylbasierten Diphosphinliganden für die Katalyse der Alkoxy-carbonylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

EP 3 889 161 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Platin-Komplexe mit benzylbasierten Diphosphinliganden für die Katalyse der Alkoxy carbonylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

[0002] Die Alkoxy carbonylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen ist ein Prozess mit steigender Bedeutung. Unter einer Alkoxy carbonylierung versteht man die Umsetzung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Olefinen, mit Kohlenmonoxid und Alkoholen in Gegenwart eines Metalls bzw. eines Metallkomplexes und eines Liganden zu den entsprechenden Estern:



Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Alkoxy carbonylierung einer ethylenisch ungesättigten Verbindung

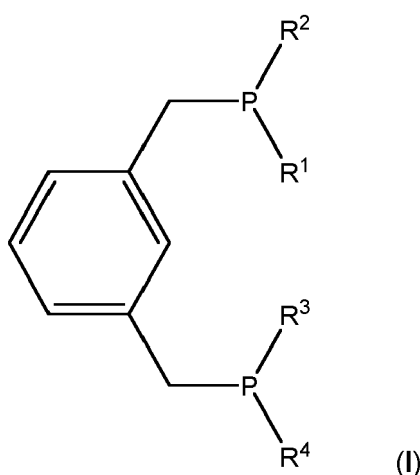
[0003] In WO 2011/083305 A1 wird ein Verfahren zur Alkoxy carbonylierung beschrieben. Die dort beschriebenen Komplexe weisen neben den Liganden Palladium als Zentralatom auf.

[0004] Ein Nachteil von Palladium ist dessen hoher Preis.

[0005] Die technische Aufgabe, welche der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, ist die Bereitstellung neuer Komplexe, welche ein Metall als Zentralatom aufweisen, welches einen niedrigeren Preis als Palladium hat. Mit dem Komplex soll zudem bei Alkoxy carbonylierungen gute Umsätze erzielt werden.

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Komplex nach Anspruch 1.

[0007] Komplex umfassend Pt und eine Verbindung gemäß Formel (I)



wobei

R¹, R², R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Heteroaryl; mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ für einen -(C₆-C₂₀)-Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen steht; und

R¹, R², R³, R⁴, falls diese für -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl oder -(C₆-C₂₀)-Heteroaryl stehen, jeweils unabhängig voneinander mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus: -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -OH, -NH₂, Halogen substituiert sein können.

[0008] Der Begriff (C₁-C₁₂)-Alkyl umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um (C₁-C₈)-Alkylgruppen, besonders bevorzugt (C₁-C₆)-Alkyl, am meisten bevorzugt (C₁-C₄)-Alkyl.

[0009] Der Begriff (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl umfasst mono-, bi- oder tricyclische Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um (C₅-C₁₂)-Cycloalkyl.

[0010] Der Begriff (C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl umfasst nichtaromatische, gesättigte oder teilweise ungesättigte cycloaliphatische Gruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei eins oder mehrere der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind. Die (C₃-C₁₂)-Heterocycloalkylgruppen weisen vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 5 oder 6, Ringatome auf. In den Heterocycloalkylgruppen sind im Unterschied zu den Cycloalkylgruppen eins oder mehrere der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen ersetzt. Die Heteroatome oder die heteroatomhaltigen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter O, S, N.

[0011] Der Begriff (C₆-C₂₀)-Aryl umfasst mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um (C₆-C₁₄)-Aryl, besonders bevorzugt (C₆-C₁₀)-Aryl.

[0012] Der Begriff (C₆-C₂₀)-Heteroaryl umfasst mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei eins oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Die (C₃-C₂₀)-Heteroarylgruppen weisen 6 bis 20, bevorzugt 6 bis 14, besonders bevorzugt 6 bis 10 Ringatome auf. Somit ist beispielsweise Pyridyl im Rahmen dieser Erfindung ein C₆-Heteroarylrest, Furyl ist ein C₅-Heteroarylrest.

[0013] Geeignete (C₆-C₂₀)-Heteroarylgruppen mit mindestens sechs Ringatomen sind insbesondere Pyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Benzofuranyl, Indolyl, Isoindolyl.

[0014] Der Begriff Halogen umfasst insbesondere Fluor, Chlor, Brom und Iod. Besonders bevorzugt sind Fluor und Chlor.

[0015] In einer Ausführungsform stehen mindestens zwei der Reste R¹, R², R³, R⁴ für einen -(C₆-C₂₀)-Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen.

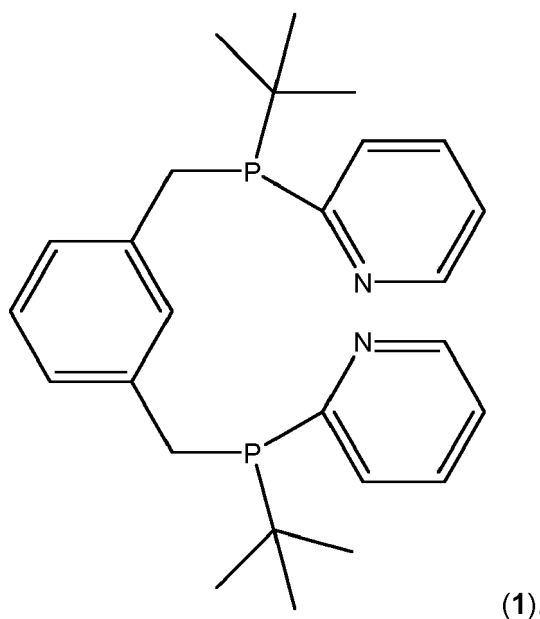
[0016] In einer Ausführungsform stehen die Reste R¹ und R³ jeweils für einen -(C₆-C₂₀)-Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen.

[0017] In einer Ausführungsform stehen die Reste R¹ und R³ jeweils für 2-Pyridyl.

[0018] In einer Ausführungsform stehen R² und R⁴ für -(C₁-C₁₂)-Alkyl.

[0019] In einer Ausführungsform stehen R² und R⁴ für *tert*-Butyl.

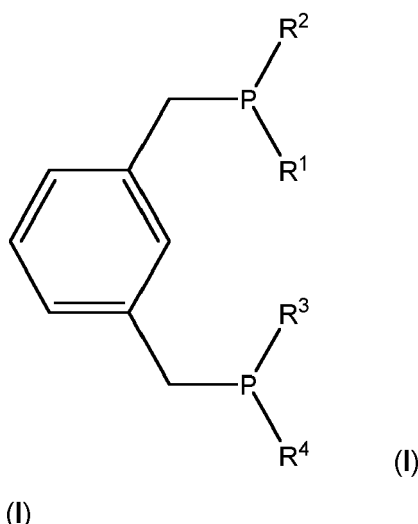
[0020] In einer Ausführungsform weist die Verbindung (I) die Struktur (1) auf:



[0021] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen Komplexes zur Katalyse einer Alkoxycarbonylierungsreaktion.

[0022] Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung;
- b) Zugabe eines zuvor beschriebenen Komplexes, oder eine Verbindung gemäß Formel (I)



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl, $-(C_6-C_{20})$ -Heteroaryl; mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 für einen $-(C_6-C_{20})$ -Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen steht;

und

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , falls diese für $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl oder $-(C_6-C_{20})$ -Heteroaryl stehen,

jeweils unabhängig voneinander mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus: $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-OH$, $-NH_2$, Halogen substituiert sein können, und einer Substanz, welche Pt umfasst;

c) Zugabe eines Alkohols;

d) Zuführen von CO;

e) Erwärmen des Reaktionsgemisches aus a) bis d), wobei die ethylenisch ungesättigte Verbindung zu einem Ester umgesetzt wird.

[0023] Hierbei können die Verfahrensschritte a), b), c) und d) in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Üblicherweise erfolgt die Zugabe von CO jedoch, nachdem die Reaktionspartner in den Schritten a) bis c) vorgelegt wurden. Die Schritte d) und e) können gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. Darüber hinaus kann CO auch in mehreren Schritten zugeführt werden, so dass beispielsweise zunächst ein Teil des CO zugeführt, dann erwärmt und anschließend ein weiterer Teil CO zugeführt wird.

[0024] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt eingesetzten ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Diese Verbindungen werden auch im Folgenden zur Vereinfachung als Olefine bezeichnet. Die Doppelbindungen können terminal oder intern sein.

[0025] Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen können zusätzlich zu der einen oder mehreren Doppelbindungen weitere funktionelle Gruppen enthalten. Dabei umfasst die ethylenisch ungesättigte Verbindung vorzugsweise insgesamt 2 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 22 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome.

[0026] In einer Variante des Verfahrens umfasst die ethylenisch ungesättigte Verbindung keine weiteren funktionellen Gruppen außer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

[0027] In einer Variante des Verfahrens ist die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt aus: Ethen, Propen, 1-Buten, *cis*- und/oder *trans*-2-Buten, iso-Buten, 1,3-Butadien, 1-Penten, *cis*- und/oder *trans*-2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, Hexen, Tetramethylethylen, Hepten, 1-Octen, 2-Octen, Di-n-Buten, oder Mischungen davon.

[0028] In einer Variante des Verfahrens ist die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt aus: Propen, 1-Buten, *cis*-2-Buten, *trans*-2-Buten, oder Mischungen davon.

[0029] In einer Variante des Verfahrens ist die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt aus: 1-Penten, *cis*-2-Penten, *trans*-2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 3-Methyl-1-buten, oder Mischungen davon.

[0030] Geeignete Gemische ethylenisch ungesättigter Verbindungen sind die sogenannten Raffinate I bis III. Raffinat I umfasst 40 bis 50 % iso-Buten, 20 bis 30 % 1-Buten, 10 bis 20 % *cis*- und *trans*-2-Buten, bis zu 1 % 1,3-Butadien und

10 bis 20 % n-Butan und Isobutan. Das Raffinat II ist ein Teil der beim Naphthacracken entstehenden C₄-Fraktion und besteht im Wesentlichen aus den isomeren *n*-Butenen, Isobutan und *n*-Butan nach Abtrennung von Isobuten aus Raffinat I. Raffinat III ist ein Teil der beim Naphthacracken entstehenden C₄-Fraktion und besteht im Wesentlichen aus den isomeren *n*-Butenen und *n*-Butan.

[0031] In einer Variante wird ein Gemisch umfassend iso-Buten, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten eingesetzt. Vorzugsweise umfasst das Gemisch 1-Buten, cis- und trans-2-Buten.

[0032] In einer Variante des Verfahrens ist der Alkohol in Verfahrensschritt c) ausgewählt aus: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Propanol, *tert*-Butanol, 3-Pentanol, Cyclohexanol, Phenol.

[0033] In einer Variante des Verfahrens ist der Alkohol in Verfahrensschritt c) Methanol.

[0034] In einer Variante des Verfahrens ist die Substanz, welche Pt umfasst ausgewählt aus: Platindichlorid (PtCl₂), Platin(II)-acetylacetonat [Pt(acac)₂], Platin(II)-acetat [Pt(OAc)₂], Dichloro(1,5-cyclooctadiene)platin(II) [Pt(cod)₂Cl₂], Bis(dibenzylideneacetone)platin [Pt(dba)₂], Bis(acetonitrile)dichloroplatin(II) [Pt(CH₃CN)₂Cl₂], Platin(cinnamyl)dichlorid [Pt(cinnamyl)Cl₂]. In einer Variante des Verfahrens ist die Substanz, welche Pt umfasst ausgewählt aus: Platindichlorid (PtCl₂), Platin(II)-acetylacetonat [Pt(acac)₂], Platin(II)-acetat [Pt(OAc)₂].

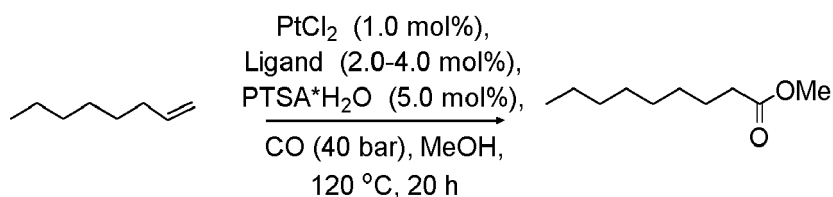
[0035] CO wird in Schritt d) vorzugsweise bei einem CO-Partialdruck zwischen 0,1 und 10 MPa (1 bis 100 bar), bevorzugt zwischen 1 und 8 MPa (10 bis 80 bar), besonders bevorzugt zwischen 2 und 6 MPa (20 bis 60 bar) zugeführt.

[0036] Die Reaktionsmischung wird in Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 60 °C bis 160 °C, bevorzugt von 80 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 100 °C bis 140 °C erwärmt, um die ethylenisch ungesättigte Verbindung zu einem Ester umzusetzen.

[0037] Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Umsetzung von 1-Octen zum Methylester

[0038]

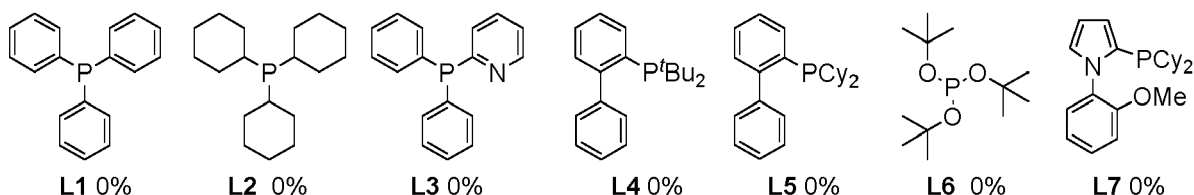


[0039] Reaktionsbedingungen: 1-Octen (1.0 mmol), PtCl₂ (0.01 mmol, 1.0 mol%), Ligand: monodentater Phosphinligand (0.04 mmol, 4.0 mol%), bidentater Phosphinligand (0.02 mmol, 2.0 mol%), PTSA·H₂O (Monohydrat der p-Toluolsulfonsäure) (5.0 mol%), MeOH (2.0 mL), Druck(CO): 40 bar, Temperatur: 120 °C, Reaktionszeit: 20 h.

[0040] Die Reaktion wurde mit den folgenden Liganden durchgeführt:

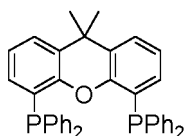
Monodentate Phosphinliganden:

[0041]

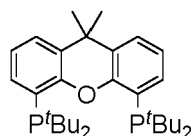


Bidentate Phosphinliganden:

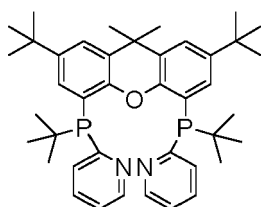
[0042]



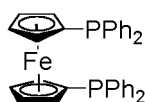
L8 38%,
(*n*/*iso*=78/22)



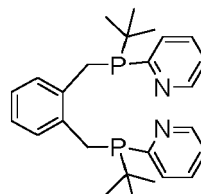
L9 17%,
(*n*/*iso*=78/22)



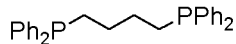
L10 0%



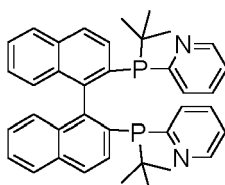
L11 0%



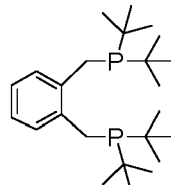
L12 95%,
(*n*/*iso*=73/27)



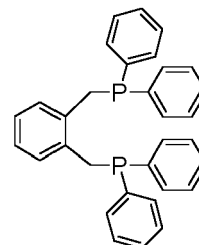
L13 0%



L14 54%,
(*n*/*iso*=73/27)



L15 24%,
(*n*/*iso*=77/23)



L16 0%

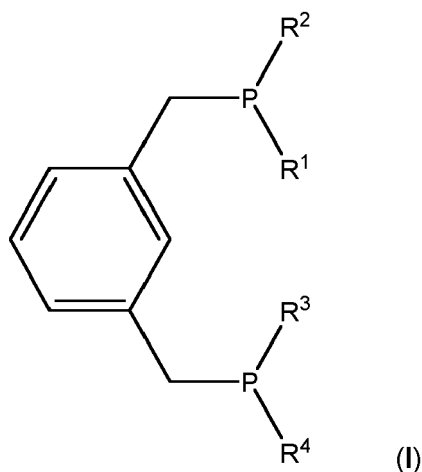
[0043] Die jeweilige Ausbeute und *n*/*iso*-Selektivität sind unterhalb des Liganden angegeben. Selektivitäten und Ausbeuten wurden gaschromatographisch mit Mesitylen als internem Standard bestimmt.

[0044] Von den 16 verwendeten Liganden lieferten 11 keinen Umsatz (0%). Lediglich mit einem Liganden (**L12** = **(1)**) konnte ein Umsatz von über 60% erzielt werden. Wie die Versuchsreihe zeigt wird der größte Umsatz mit dem erfindungsgemäßen Komplex aus Pt und **(1)** erzielt.

[0045] Der Preis von Pt liegt unter dem von Pd. Die Aufgabe wird somit durch einen erfindungsgemäßen Komplex gelöst.

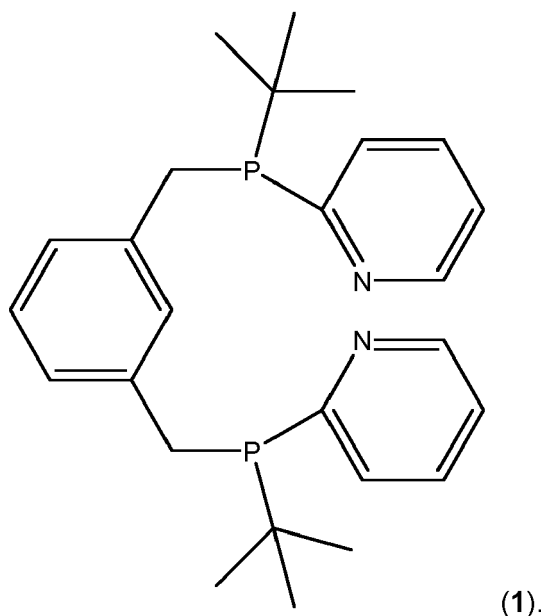
Patentansprüche

1. Komplex umfassend Pt und eine Verbindung gemäß Formel (I)



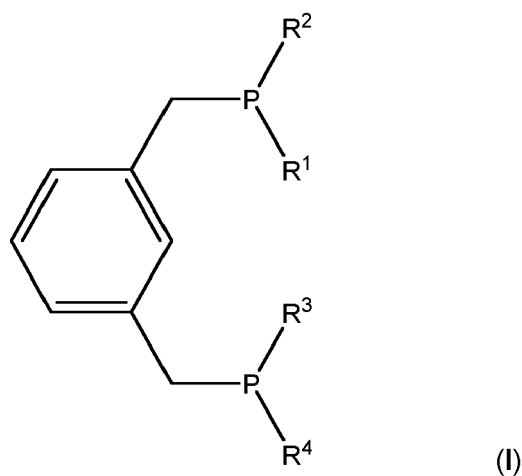
wobei

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl, $-(C_6-C_{20})$ -Heteroaryl; mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 für einen $-(C_6-C_{20})$ -Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen steht;
und
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , falls diese für $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl oder $-(C_6-C_{20})$ -Heteroaryl stehen, jeweils unabhängig voneinander mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus: $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-OH$, $-NH_2$, Halogen substituiert sein können.
2. Komplex nach Anspruch 1, wobei mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 für einen $-(C_6-C_{20})$ -Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen stehen.
 3. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Reste R^1 und R^3 jeweils für einen $-(C_6-C_{20})$ -Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen stehen.
 4. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reste R^1 und R^3 jeweils für 2-Pyridyl stehen.
 5. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^2 und R^4 für $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl stehen.
 6. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei R^2 und R^4 für *tert*-Butyl stehen.
 7. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Verbindung (I) die Struktur (1) aufweist:



8. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung;
 b) Zugabe eines Komplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, oder
 eine Verbindung gemäß Formel (I)



wobei

R¹, R², R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Heteroaryl; mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ für einen -(C₆-C₂₀)-Heteroarylrest mit mindestens sechs Ringatomen steht;

und

R¹, R², R³, R⁴, falls diese für -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl oder -(C₆-C₂₀)-Heteroaryl stehen,

jeweils unabhängig voneinander mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus: -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -OH, -NH₂, Halogen substituiert sein können, und
 einer Substanz, welche Pt umfasst;

- c) Zugabe eines Alkohols;
 d) Zuführen von CO;

e) Erwärmen des Reaktionsgemisches aus a) bis d), wobei die ethylenisch ungesättigte Verbindung zu einem Ester umgesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

wobei die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist aus: Ethen, Propen, 1-Buten, *cis*- und/oder *trans*-2-Buten, iso-Buten, 1,3-Butadien, 1-Penten, *cis*- und/oder *trans*-2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, Hexen, Tetramethylethylen, Hepten, 1-Octen, 2-Octen, Di-n-Buten, oder Mischungen davon.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9,

wobei der Alkohol in Verfahrensschritt c) ausgewählt ist aus: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Propanol, *tert*-Butanol, 3-Pentanol, Cyclohexanol, Phenol.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,

wobei der Alkohol in Verfahrensschritt c) Methanol ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,

wobei die Substanz, welche Pt umfasst ausgewählt ist aus: Platindichlorid (PtCl_2), Platin(II)-acetylacetonat [$\text{Pt}(\text{acac})_2$], Platin(II)-acetat [$\text{Pt}(\text{OAc})_2$], Dichloro(1,5-cyclooctadiene)platin(II) [$\text{Pt}(\text{cod})_2\text{Cl}_2$], Bis(dibenzylideneacetone)platin [$\text{Pt}(\text{dba})_2$], Bis(acetonitrile)dichloroplatin(II) [$\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$], Platin(cinnamyl)dichlorid [$\text{Pt}(\text{cinnamyl})\text{Cl}_2$].

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,

wobei die Substanz, welche Pt umfasst ausgewählt ist aus: Platindichlorid (PtCl_2), Platin(II)-acetylacetonat [$\text{Pt}(\text{acac})_2$], Platin(II)-acetat [$\text{Pt}(\text{OAc})_2$].



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 16 6581

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	TABARES-MENDOZA C ET AL: "Predicting the catalytic efficiency by quantum-chemical descriptors: Theoretical study of pincer metallic complexes involved in the catalytic Heck reaction", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 691, Nr. 13, 10. März 2006 (2006-03-10), Seiten 2978-2986, XP028048221, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2006.03.007 [gefunden am 2006-06-15] * Seite 2984; Abbildung 1; Verbindung A * -----	1-13	INV. C07F15/00 C07C67/38
A	US 2015/011758 A1 (EASTHAM GRAHAM RONALD [GB] ET AL) 8. Januar 2015 (2015-01-08) * Seite 19, Absatz 0240 * -----	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C07F C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. August 2020	Prüfer Bourghida, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 16 6581

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-08-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2015011758 A1	08-01-2015	AU 2010340817 A1	26-07-2012
			BR 112012016473 A2	12-04-2016
			CA 2784616 A1	14-07-2011
15			CN 102695559 A	26-09-2012
			EA 201290605 A1	28-12-2012
			EP 2521616 A1	14-11-2012
			ES 2624833 T3	17-07-2017
			JP 2013516449 A	13-05-2013
20			JP 2017031210 A	09-02-2017
			JP 2019023229 A	14-02-2019
			KR 20120127435 A	21-11-2012
			KR 20170138591 A	15-12-2017
			MX 341665 B	30-08-2016
25			MY 162935 A	31-07-2017
			SG 181773 A1	30-07-2012
			TW 201136662 A	01-11-2011
			US 2012330016 A1	27-12-2012
			US 2015011758 A1	08-01-2015
30			WO 2011083305 A1	14-07-2011
			ZA 201204939 B	27-03-2013

35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2011083305 A1 [0003]