

(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
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124977 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 15/00 (2006.01) B01J 31/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054248
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2009 (08.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102008001054.5 8. April 2008 (08.04.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KADYROV, Renat** [DE/DE]; Walter-Hesselbachstr. 190, 60389 Frankfurt (DE). **ROSIAK, Anna** [PL/DE]; Warburghof 18, 30627 Hannover (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, 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, 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, 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)



WO 2009/124977 A1

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RUTHENIUM CARBENE COMPLEXES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON RUTHENIUM-CARBEN-KOMPLEXEN

(57) Abstract: Method for manufacturing ruthenium carbene complexes and novel aryl alkylidene ruthenium complexes based on said method, said complexes able to be used as catalysts in metathesis reactions.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Carbenrutheniumkomplexen und auf Basis dieses Verfahrens herstellbare neue Arylalkyliden-Ruthenium Komplexe, die als Katalysatoren in Metathesereaktionen eingesetzt werden können.

Verfahren zur Herstellung von Ruthenium-Carben-Komplexen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbenrutheniumkomplexen sowie auf Basis dieses Verfahrens herstellbare neue Arylalkyliden-
5 Ruthenium-Komplexe, die beispielsweise als Katalysatoren in Metathesereaktionen eingesetzt werden können.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, thermisch sowie Wasser und Luft stabile Homogenkatalysatoren für die Olefinmetathese herzustellen.
10 Besonderes Interesse haben dabei spezielle Ruthenium-Alkylidenverbindungen gefunden.

Carbenrutheniumkomplexe sind äußerst wirkungsvolle Katalysatoren für die Olefinmetathese. Ihren einzigartigen Eigenschaften, z.B. der hohe Toleranz gegenüber Wasser,
15 Luft und polaren funktionellen Gruppen, ist es zu verdanken, dass sie in immer stärkerem Maße in der organischen Synthese verwendet werden. Der immens gestiegene Bedarf und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für diese Katalysatoren haben
20 zwangsläufig zur Suche nach alternativen Synthesewegen geführt.

Die Rutheniummetallcarbenkomplexe für die Olefinmetathesepolymerisation der allgemeine Struktur $RuX_2(=CH-CH=CR_2)L_2$ sind zum Beispiel in den
25 Patentanmeldungen WO 93/20111 beschrieben. Als Liganden L kommen Triphenylphosphan und substituiertes Triphenylphosphan zum Einsatz. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ mit geeigneten disubstituierten Cyclopropenen als Carben-Vorläufer.

30 Die Cyclopropene sind jedoch thermisch instabil und nicht kommerziell erhältlich. Sie müssen deshalb kurz vor der Synthese in einem aufwendigen Verfahren hergestellt werden.

Ähnliche Umsetzungen mit $[Ru(p-Cymen)Cl]_2$ sind in WO 96/04289 beschrieben.

In der WO 97/06185 sind ebenfalls Metathesekatalysatoren beschrieben, die auf Rutheniummetallcarbenkomplexen beruhen. Sie können durch Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit Diazoalkanen hergestellt werden.

- 5 Der Umgang mit Diazoalkanen stellt jedoch, insbesondere bei der Durchführung des Verfahrens in technischem Maßstab, ein Sicherheitsrisiko dar.

Hill et al. Dalton 1999, 285-291 beschreiben die Synthese von Ru-Indenyliden-Komplexen, ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und
10 Diphenylpropargylalkohol.

Hoffmann et al. Journal of Organometallic Chemistry 641 (2002) 220-226 beschreiben die Synthese von Ru-Alyliden-Komplexen, ausgehend von dem Wilkinson Hydrid-Komplex $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

- 15 Für beide Verfahren muss das eingesetzte metallorganische Startmaterial der Formel $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ unter Einsatz eines großen Überschusses an Triphenylphosphan (PPh_3) aus RuCl_3 hergestellt werden. Bei der Katalysatorsynthese selbst gehen jedoch nach dem Ligandenaustausch nochmals PPh_3 -
20 Liganden verloren.

Von Grünwald et al. [Grünwald, C., Gevert, O., Wolf, J., González-Herrero, P., Werner, H., Organometallics 15 (1996), 1969-1962] wird ein Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen beschrieben, bei dem polymeres
25 $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, in i-Propanol in Gegenwart von Phosphan mit Wasserstoff umgesetzt wird.

Nachteilig ist, dass bei diesem Verfahren lange Reaktionszeiten und ein zweifacher Überschuss an Phosphan erforderlich sind.

- 30 Nach einer im Patent EP0839821 beschriebenen Methode verläuft die Umsetzung ohne Wasserstoff, und es wird weniger Phosphan gebraucht. Jedoch bilden sich bei dieser

Reaktionsführung oft Vinyliden-Komplexe, wie es z.B. von Ozawa [H. Katayama, F. Ozawa Organometallics 17 (1998), 5190-6] beschrieben wird.

In WO 9821214 werden Synthesen der Carbenkomplexe
5 beschrieben, die von dem Ruthenium-Polyhydrid
 $\text{RuHCl}(\text{H}_2)_x(\text{PCy}_3)_2$ ausgehen, wobei unter PCy_3
Tricyclohexylphosphan zu verstehen ist.

Der Ruthenium Polyhydrid-Komplex ist jedoch schwer zugänglich. Zudem sind lange Reaktionszeiten erforderlich.

10 Die bekannten Synthesewege zur Herstellung von
Metathesekatalysatoren des Typs $\text{RuX}_2(=\text{CH-R})(\text{PR}'_3)_2$ sind aus
den genannten Gründen unwirtschaftlich.
Das Patent DE19854869 beschreibt eine Eintopfsynthese der
Carbenrutheniumkomplexe $\text{RuX}_2(=\text{CH-CH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2$ aus RuCl_3 , Mg,
15 PCy_3 , Wasserstoff und Acetylen.

Der Umgang mit Acetylen stellt jedoch, besonders bei der Durchführung des Verfahrens in technischem Maßstab, ein Sicherheitsrisiko dar.

Die Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines
20 Verfahrens zur Herstellung von Ruthenium-Carbenkomplexen,
das in der technischen Anwendung stabil und unter
ökonomischen wie ökologischen Gesichtspunkten gesehen den
bekannten Herstellverfahren des Standes der Technik
überlegen ist.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur
Herstellung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel

$\text{RuX}_2(=\text{CH-CH}_2\text{R})\text{L}_2$ (I), wobei

X ein anionischer Ligand ist,

30 R Wasserstoff oder ein $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylrest, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ -
Cycloalkyl-, $(\text{C}_2\text{-C}_7)$ -Heterocycloalkyl-, $(\text{C}_6\text{-C}_{14})$ -Aryl- oder
 $(\text{C}_3\text{-C}_{14})$ -Heteroarylrest ist, und

L ein neutraler Elektronendonator-Ligand ist, dadurch gekennzeichnet, dass man

A) ein Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel:

- 5 RuX_xN_y (II), wobei
x ganze Zahlen größer oder gleich 2 ist und
X die oben angegebenen Bedeutung hat,
y ganzen Zahlen größer oder gleich 0 entsprechen, und bei $y \geq 1$ ist,

- 10 N gleiche oder verschiedene koordinierende Neutralliganden bedeutet;

mit L in Anwesenheit einer Base und Reduktionsmitteln umgesetzt und

B) anschließend mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel

- 15 III

$R-C \equiv CSiR'_3$ (III), wobei

R die oben angegebenen Bedeutung hat,

R' gleich oder verschieden wählbare Reste aus der Gruppe

- 20 Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₆-C₁₀)-Aryloxy, (C₆-C₁₀)-Aryl bedeuten, umgesetzt.

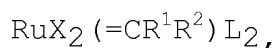
In einer bevorzugten Ausführungsform sind die beiden anionischen Liganden X gleich und die beiden neutralen

- 25 Elektronendonator-Liganden L sind ebenfalls gleich.

Bevorzugt ist R Wasserstoff oder ein substituierter (C₁-C₁₂)-Alkylrest oder ein substituierter (C₆-C₁₀)-Arylrest.

Besonders bevorzugt ist R Wasserstoff.

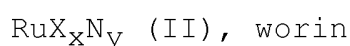
- 30 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel



worin

X und L die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben und R^1 für Wasserstoff oder einen $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylrest, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ -

- 5 Cycloalkyl-, $(\text{C}_2\text{-C}_7)$ -Heterocycloalkyl, $(\text{C}_6\text{-C}_{14})$ -Arylrest oder $(\text{C}_3\text{-C}_{14})$ -Heteroarylrest und R^2 für einen $(\text{C}_6\text{-C}_{14})$ -Arylrest oder $(\text{C}_3\text{-C}_{14})$ -Heteroarylrest stehen, gegebenenfalls die Reste R^1 und R^2 einen 5-7 gliedrigen Zyklus aufweisen können, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 10 A) ein Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel:



X, N und die ganzen Zahlen x und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben;

- 15 mit L in Anwesenheit einer Base und Reduktionsmitteln umgesetzt und
- B) anschließend mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel III
- 20 $\text{R-C}\equiv\text{CSiR}'_3$ (III), worin
- R und R' die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und
- C) anschließend mit einem Alken der allgemeinen Formel IV
- 25 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (IV), worin
- R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutung haben, umgesetzt.

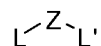
Bevorzugt ist R^1 Wasserstoff und R^2 ein substituierter $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ -Arylrest oder ein substituierter $(\text{C}_3\text{-C}_{10})$ -

- 30 Heteroarylrest.

Der neutrale Elektronendonator-Ligand L kann aus der Gruppe der Phosphane, Phosphinite, Phosphonite oder Phosphite ausgewählt sein.

Vorteilhafterweise kann der Ligand L aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan, Tricyclohexylphosphan und 9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo-[3.3.1]-nonan ausgewählt sein.

- 5 Der Ligand L₂ kann aus der Gruppe der bidentaten Liganden der allgemeinen Formel



worin,

- 10 L und L' gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe -PR¹R², -P(OR¹)(OR²), -NR¹R² oder heterocyclisches Carben sind, und Z eine Brücke ist, welche die beide Gruppen kovalent verbindet, ausgewählt werden.

- 15 Die Reduktion des Ru-Metallsalzes der allgemeinen Formel RuX_xN_y kann mit Wasserstoff in Gegenwart eines metallischen Reduktionsmittels durchgeführt werden, wenn x=3 und y=0 beträgt. Für diesen Fall kann beispielsweise Magnesium als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

Als Base kann ein Überschuss an basischem Ligand eingesetzt werden.

- 20 Die Umsetzung B) kann in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

- 25 Die Reduktion von Ru-Metallsalzen der allgemeinen Formel RuX_xN_y kann mit Alkohol oder dem Ameisensäure-Triethylamin-Komplex durchgeführt werden, wenn x≥2 und y>0 ist. Für diesen Fall wird als Reduktionsmittel bevorzugt sekundärer Alkohol eingesetzt.

Als Base kann ein Amin eingesetzt werden.

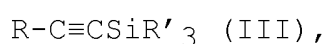
Als Base können weiterhin Triethylamin oder 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en eingesetzt werden.

- 30 X kann ein einwertiger oder X₂ ein einzelner zweiwertiger anionischer Ligand bedeuten, beispielsweise Halogen,

Elektronendonor-Liganden sind, werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, indem man zuerst ein Metallsalz der Formel II:



- 5 worin X die oben angegebenen Bedeutung hat, x ganzen Zahlen größer oder gleich 2 und y ganzen Zahlen größer oder gleich 0 entsprechen, bei $y \geq 1$ N gleiche oder verschiedene koordinierende Neutralliganden bedeuten,;
- 10 in Anwesenheit einer Base und eines Reduktionsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff mit L umgesetzt (Umsetzung A) und anschließend ohne Isolierung von Zwischenstufen in Anwesenheit einer Säure mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel III



- 15 in der R die oben angegebene Bedeutung hat und R' gleich oder verschieden wählbare Reste aus der Gruppe Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₆-C₁₀)-Aryloxy, (C₆-C₁₀)-Aryl bedeuten, umgesetzt (Umsetzung B).
- 20 Als Reduktionsmittel kann jedes Reduktionsmittel eingesetzt werden, bevorzugt sind Wasserstoff, Ameisensäure, Alkohole und metallische Reduktionsmitteln. Besonders bevorzugt sind Wasserstoff, sekundäre Alkohole und Erdalkalimetalle.

- Die Reduktion von RuX₃ (Formel II; x = 3, y = 0) kann vorzugsweise mit Wasserstoff in Gegenwart eines
- 25 metallischen Reduktionsmittels, bevorzugt in Gegenwart eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Übergangsmetalls, wie Zink, das in metallischer Form vorliegt, durchgeführt werden.

- Die Erdalkalimetalle, vorzugsweise Magnesium, werden
- 30 vorzugsweise in einer aktivierten Form eingesetzt. Dabei kann die Aktivierung beispielsweise durch Kontaktieren mit Chlor- oder Bromalkan durchgeführt werden.

Beispielsweise kann in einer Eintopfreaktion unter Inertgasatmosphäre Magnesium in einem verdünnten chlorhaltigen organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dichlorethan, vorgelegt und nach einer Aktivierungsreaktion
5 vorzugsweise von einer Minute bis einer Stunde mit dem Lösungsmittel, RuX_3 und dem Ligand L unter einer Wasserstoffatmosphäre umgesetzt werden.

Bei dieser Ausführung kann die Rolle der Base durch Überschuss an basischen Ligand L übernommen werden.

10 Dabei beträgt das molare Verhältnis von Ligand L zu eingesetztem Rutheniumsalz vorzugsweise 3 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 3 bis 5 : 1.

Zunächst erfolgt die Umsetzung von RuX_3 oder deren Hydrat mit dem Ligand L in einem inerten Lösungsmittel in
15 Gegenwart eines Reduktionsmittels und von Wasserstoff.

Dabei kann die Temperatur in diesem Umsetzungsschritt 0 bis 100°C , bevorzugt 40 bis 80°C betragen.

Der Druck kann dabei bevorzugt 0,01 bis 100 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,01 bis 1 bar
20 betragen.

Als Lösungsmittel können beispielsweise Aromaten, Heteroaromaten, cyclische oder acyclische Ether eingesetzt werden.

Bevorzugte Lösungsmittel können Toluol, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Tetrahydrofuran, Dialkylether, Glykolether und Dioxan. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran sein.
25

Die Reduktion von RuX_xN_y (Formel II; $x \geq 2$, $y \geq 1$) kann vorzugsweise mit einem Alkohol, bevorzugt sekundären oder tertiären Alkohol, wie Isopropanol oder tert-Butylalkohol,
30 oder mit Ameisensäure oder deren Derivat, wie Ameisensäure-Triethylamin-Komplex, durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise so durchgeführt, dass ein Metallsalz (RuX_xN_y) der Formel II, eine Base und ein Ligand und gegebenenfalls ein Reduktionsmittel, bevorzugt Ameisensäure, in einem Alkohol und/oder inerten Lösungsmittel suspendiert werden.

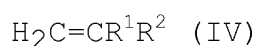
Als Basen können dabei jede anorganische und organische Base, bevorzugt Stickstoffbase, oder basischer Ligand L eingesetzt werden. Dabei beträgt die Temperatur in diesem Schritt bevorzugt 0 bis $150^{\circ}C$, besonders bevorzugt 20 bis $100^{\circ}C$, insbesondere 40 bis $80^{\circ}C$.

Anschließend wird bei der Umsetzung B das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur bevorzugt im Bereich von -80 bis $60^{\circ}C$, besonders bevorzugt -30 bis $20^{\circ}C$, mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel (II) umgesetzt. Dabei kann das molare Verhältnis von ursprünglich eingesetztem Rutheniumsalz zu Silylalkin vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 4 betragen.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart einer Säure.

Als Säuren können Brönsted-Säuren, wie Mineralsäuren, oder Wasser eingesetzt werden. In letztem Fall wird die Säure aus dem Wasser und Salz „in situ“ generiert.

Es ist vorteilhaft die anschließende Umsetzung (C) mit Verbindungen der allgemeinen Formel:



durchzuführen, in der R^1 für Wasserstoff oder ein, gegebenenfalls substituierter (C_1 - C_{18})-Alkylrest oder (C_3 - C_8)-Cycloalkyl-, (C_2 - C_7)-Heterocycloalkyl-, (C_6 - C_{14})-Arylrest oder (C_3 - C_{14})-Heteroarylrest ist, und R^2 für ein (C_6 - C_{14})-Arylrest oder (C_3 - C_{14})-Heteroarylrest steht, und gegebenenfalls die Reste R^1 und R^2 einen 5-7 gliedrigen

Zyklus aufweisen können;
um die stabileren Ru-Arylalkylidenkomplexe der allgemeinen
Formel:



- 5 worin X, L, R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, ohne Isolierung von Ruthenium-alkylidenkomplexen (I) zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise so durchgeführt werden, dass zugleich nach der Umsetzung B mit
10 Silylalkin zu der erhaltenen Lösung ein Alken (V) hinzugefügt wird, wobei es vorteilhaft ist, die Reaktionstemperatur für diesen Schritt im Bereich von -50 °C bis 40 °C, bevorzugt -20 °C bis 30 °C und besonders bevorzugt von -10 °C bis 20 °C zu halten.

- 15 Die Umsetzung kann bevorzugt in einem Zeitraum von 10 Minuten bis 48 Stunden, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden erfolgen.

Das Molverhältnis von Alken (IV) zum ursprünglich eingesetzten Rutheniumsalz kann bevorzugt 1 bis 20 : 1,
20 besonders bevorzugt 2 bis 10 : 1 betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Ru-Carbenkomplexe der allgemeinen Formel (VI), welche im Rahmen der vorliegenden Erfindung zum ersten Mal zugänglich geworden sind,



worin L und L' gleich oder verschieden sind und für ein neutralen Elektronendonator stehen, X für einen anionischen

Ligand steht, Ar für einen gegebenenfalls substituierten Naphthylrest oder für ein (C₃-C₁₄)-Heteroarylrest stehen.

Bevorzugt können L und L' unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan,
5 Tricyclohexylphosphan und 9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo-[3.3.1]-nonan bedeuten.

Bevorzugt kann L ein heterocyclisches Carben sein und L' ist ausgewählt aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan, Tricyclohexylphosphan und 9-
10 Cyclohexyl-9-phosphabicyclo-[3.3.1]-nonan.

Die erfindungsgemäßen Ru-Carbenkomplexe der Formel VI zeichnen sich durch hohe katalytische Aktivität in der Metathesereaktion bei Raumtemperatur, verbunden mit einer bemerkenswerten Thermostabilität, aus.

15 Eine hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der Formel VI mit zwei Phosphanen als Liganden L und L' in den organischen Lösungsmitteln ist besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Komplexverbindungen der Formel VI mit N-heterocyclischen
20 Carbenen als Liganden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Verbindungen eignen sich außerordentlich gut als Katalysatoren bei der Polymerisation von cyclischen Olefinen, bei der Kreuzmetathese von verschiedenen Olefinen
25 sowie bei der ringschließenden Metathese (ring closing metathesis RCM) von Dienen.

X kann ein einwertiger oder X₂ ein einzelner zweiwertiger anionischer Ligand, beispielsweise Halogen, Pseudohalogen, Carboxylat, Sulfat oder Diketonat sein. Bevorzugt kann X
30 Halogen, insbesondere Brom oder Chlor, speziell Chlor bedeuten.

Die Liganden L sind neutrale Elektronendonator-Liganden. Beispiele hierfür können heterocyclische Carbene, Amine, Phosphane, Phosphonite, Phosphinite, Phosphite und Arsane, vorzugsweise Phosphane sein. Besonders bevorzugt können

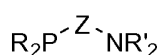
5 Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan und Tricyclohexylphosphan sein.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Liganden L₂ als chelatisierende bidentate Liganden einzusetzen. Beispiele hierfür sind Diphosphane

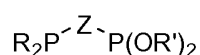
10 und Diphosphite.

Bei dem chelatisierenden Liganden L₂ kann es weiterhin vorteilhaft sein einen bidentaten Liganden ein mit unterschiedlichen koordinierenden Gruppen L-Z-L' einzusetzen. Beispiele hierfür sind Aminophosphane (VII),

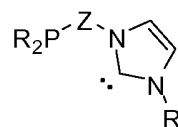
15 Phosphan-Phosphite (VIII) und Carben-Phosphane (IX):



(VII)



(VIII)



(IX)

worin Z eine Brücke, welche die beiden koordinierenden

20 Gruppen L und L' kovalent verbindet, bedeutet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist jede Base (Protonenakzeptor) und jede Säure (Protonendonator) geeignet. Bevorzugte Basen sind solche, die eine stärkere Basizität als Wasser aufweisen. Beispiele sind Stickstoffbasen,

25 Metallhydroxide, Metallalkoholate und -phenolate. Bevorzugte Basen sind Pyridin, Triethylamin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, KOH, NaOH, KO-t-Butyl und NaO-Methyl, insbesondere Triethylamin und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

30 Bevorzugte Säuren sind Brönsted-Säuren, besonders bevorzugt sind Halogenwasserstoffsäuren. Beispiele sind ausgewählt

aus der Gruppe, bestehend aus HF, HCl, HBr und HI, besonders bevorzugt sind HCl und HBr.

Unter einem Neutralliganden N wird ein (C₂-C₁₂)-Alken, (C₃-C₁₂)-Cycloalken, (C₆-C₁₄)-Aren, (C₃-C₁₂)-Heteroaren, ein
5 Ether, ein Phosphan, ein Phosphit, ein Amin, ein Imin, ein Nitril, ein Isonitril, ein Dialkylsulfoxid oder Wasser verstanden.

Beispiele für Cycloalken sind Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclododecen, Cyclohexadien,
10 Cycloheptadien und die Isomeren von Cyclooctadien und Cyclooctatetraen, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

Bei den Arenen und Heteroarenen handelt es sich beispielsweise um Benzol, p-Cymen, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Furan,
15 Thiophen, Cumaron, Thionaphthen, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Chromen, oder Thianthren.

Bei den Stickstoffbasen handelt es sich beispielweise um Amine, Stickstoffaromaten oder Guanidine.

Beispiele für Amine sind Ammoniak, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Piperidin, N-Methylpyrrolidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan oder 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en.
20

Bei den Stickstoffaromaten handelt es sich beispielweise um Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrol, Indol, Carbazol, Imidazol, Pyrazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin oder Triazin.
25

Beispiele für Guanidine sind 1,1,3,3-Tetramethylguanidin und 1,3-Dimethylimidazolidin-2-imin.

30 Imine ist eine Gruppe chemischer Verbindungen, bei denen das Sauerstoff-Atom eines Aldehyds oder Ketons durch ein Stickstoff-Atom ersetzt ist. Das Stickstoff-Atom trägt zudem noch ein Wasserstoff oder einen anderen organischen Rest.

Beispiele für Nitrile sind Acetonitril und Benzonitril.

Beispiele für Isonitrile sind n-Butylisonitril, Cyclohexylisonitril und Benzylisonitril.

Beispiele für Ether sind Dibutylether, Tetrahydrofuran,

5 Dioxan, Ethylenglykolmonomethyl- oder -dimethylether,

Ethylenglykolmonoethyl- oder -diethylether,

Diethylenglykoldiethylether und

Triethylenglykoldimethylether.

Beispiele für Dialkylsulfoxid sind Dimethylsulfoxid, Tetra-

10 und Pentamethylsulfoxid.

Bei den Phosphanen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um Verbindungen der Formel

$PR^1R^2R^3$,

in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden, ausgewählt aus

15 der Gruppe Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl,

(C_2-C_7) -Heterocycloalkyl, (C_6-C_{14}) -Aryl oder (C_3-C_{14}) -

Heteroaryl, sein können, wobei gegebenenfalls die Reste R^1 ,

R^2 und R^3 ein oder mehrere zyklische Strukturen aufweisen

können.

20 Bei den Phosphiniten handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um Verbindungen der Formel

$PR^1R^2R^3$,

in der R^1 , R^2 gleich oder verschieden, ausgewählt aus der

Gruppe (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_2-C_7) -

25 Heterocycloalkyl, (C_6-C_{14}) -Aryl oder (C_3-C_{14}) -Heteroaryl, und

R^3 ausgewählt aus der Gruppe -OH, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_6-C_{14}) -

Aryloxy, sein können, wobei gegebenenfalls die Reste R^1 , R^2

und R^3 ein oder mehrere zyklische Strukturen aufweisen

können.

30 Bei den Phosphoniten handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um Verbindungen der Formel

$PR^1R^2R^3$,

in der R^1 , R^2 gleich oder verschieden ausgewählt aus der

Gruppe (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_6-C_{14}) -Aryloxy, und R^3 ausgewählt

35 aus der Gruppe (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_2-C_7) -

Heterocycloalkyl, (C₆-C₁₄)-Aryl oder (C₃-C₁₄)-Heteroaryl sein können, wobei gegebenenfalls die Reste R¹, R² und R³ ein oder mehrere zyklische Strukturen aufweisen können.

Bei den Phosphiten handelt es sich im Rahmen der
5 vorliegenden Erfindung um Verbindungen der Formel
PR¹R²R³,
in der R¹, R² und R³ gleich oder verschieden, ausgewählt aus
der Gruppe -OH, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₆-C₁₄)-Aryloxy sein
10 oder mehrere zyklische Strukturen aufweisen können.

Als (C₁-C₁₈)-Alkylreste sind anzusehen Methyl, Ethyl, *n*-
Propyl, Isopropyl, *n*-Butyl, Isobutyl, *sec*-Butyl, *tert*-
Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonanyl, Decanyl,
Dodecanyl, oder Octadecanyl samt aller ihrer
15 Bindungsisomeren.

Der Rest (C₁-C₁₈)-Alkoxy entspricht dem Rest (C₁-C₁₈)-Alkyl
mit der Maßgabe, daß dieser über ein Sauerstoffatom an das
Molekül gebunden ist.

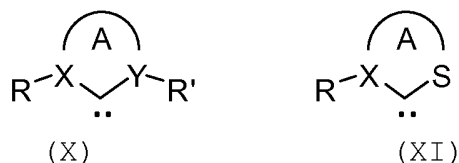
Unter (C₃-C₈)-Cycloalkyl versteht man Cyclopropyl,
20 Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl beziehungsweise
Cycloheptylreste etc.. Diese können mit einem oder mehreren
Halogenen und/oder N-, O-, P-, S-, Si-atomhaltigen Resten
substituiert sein und/oder N-, O-, P-, S-Atome im Ring
aufweisen, wie z. B. 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, 1-, 2-, 3-
25 Pyrrolidinyll, 2-, 3-Tetrahydrofuryll, 2-, 3-, 4-Morpholinyl.

Unter einem (C₆-C₁₄)-Arylrest wird ein aromatischer Rest mit
6 bis 14 C-Atomen verstanden. Insbesondere zählen hierzu
Verbindungen, wie Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl-,
Phenanthryl-, Biphenylreste oder an das betreffende Molekül
30 annelierte Systeme der vorbeschriebenen Art, wie z.B.
Indenylsysteme, welche gegebenenfalls mit Halogen, (C₁-C₈)-
Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -
N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1}, NH(C₁-C₈)-Acyl, N((C₁-
C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -S(O)₂((C₁-C₈)-

Alkoxy), $-S(O)((C_1-C_8)\text{-Alkoxy})$, $-P(O)((C_1-C_8)\text{-Alkoxy})_2$ oder $-OP(O)((C_1-C_8)\text{-Alkoxy})_2$ substituiert sein können.

- Ein (C_3-C_{14}) -Heteroarylrest bezeichnet im Rahmen der Erfindung ein fünf-, sechs- oder siebengliedriges aromatisches Ringsystem aus 3 bis 14 C-Atomen, welches Heteroatome, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel im Ring aufweist. Als solche Heteroaromaten werden insbesondere Reste angesehen, wie 1-, 2-, 3-Furyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 3-Thienyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-Indolyl, 3-, 4-, 5-Pyrazolyl, 2-, 4-, 5-Imidazolyl, Acridinyl, Chinolinyl, Phenanthridinyl, 2-, 4-, 5-, 6-Pyrimidinyl. Dieser Rest kann mit den gleichen Resten substituiert sein wie der oben genannte Arylrest.

- Unter einem heterocyclischen Carben wird ein Carben allgemeine Formeln



- in der R und R' gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_2-C_7) -Heterocycloalkyl, (C_6-C_{14}) -Aryl oder (C_3-C_{14}) -Heteroaryl, X und Y unabhängig voneinander Stickstoff- oder Phosphoratom und A Teil einer C_2-C_4 -Brücke (gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls substituierte, wobei Brücken-Kohlenstoffatome durch Heteroatome substituiert sein können) sein können, verstanden.

Als Halogene kommen Fluor, Chlor, Brom und Iod in Frage.

Die in dieser Schrift genannten Literaturstellen gelten als in der Offenbarung enthalten.

In der Gruppe C_nF_{2n+1} bedeutet n eine ganze Zahl von 2 bis 5.

- Organosilylgruppen sind $R'R''R'''Si$ -Reste, bei denen R', R'' und R''' unabhängig voneinander ausgewählt aus der

Gruppe Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₆-C₁₈)-Aryl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₆-C₁₈)-Aryloxy bedeuten können.

Die erfindungsgemässen Verfahren hat den Vorteil, dass die angestrebten Ruthenium-Alkylidenkomplexe unter Verwendung
5 von leicht zugänglichen Ru-Salzen und eines Silylalkins und gegebenenfalls eines Alkens synthetisiert werden können.

Das Verfahren kann bei normalem Druck und in technischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Außerdem werden keine thermisch instabilen Cyclopropen- oder Diazoalkan-
10 Verbindungen verwendet.

Im Vergleich zu der in DE19854869 beschriebenen bekannten Methode wird weniger Phosphin gebraucht.

Außerdem wird das in DE19854869 verwendete Acetylen durch das weniger gefährliche und besser dosierbare
15 Trimethylsilylacetylen ersetzt. Zudem ist die Ausbeute insgesamt höher.

Im Vergleich zu der in EP0839821 beschriebenen bekannten Methode wird im allgemeinen keine beziehungsweise geringe Vinyliden-Komplex-Bildung beobachtet. Die letztgenannten
20 Komplexe lassen sich nur schwer von den angestrebten Alkylidenkomplexen trennen und tauschen nicht die Carben-Einheit unter milden Reaktionsbedingungen. Folglich sind sie sehr träge Metathese-Katalysatoren. Die Rutheniumkomplexe enthalten bei diesem Verfahren keine
25 Heteroatome an dem Carbenkohlenstoffatom.

Beispiel 1

Synthese des Ethyliden-Komplexes

$\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}_3$ **(1)** :

30 a) Eine Suspension von 2.7 g Mg in 100 ml THF wurde mit 2.8 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nach Beenden der heftigen Reaktion wurden 2.43 g von Rutheniumchlorid-Hydrat und 8.4

g von Tricyclohexylphosphan zugegeben, nach 10 min Rühren wurde das Schutzgas durch Wasserstoff mit 0,01 bar Überdruck ersetzt und die Reaktionsmischung wurde im geschlossenen Kolben 4 h auf 60°C erhitzt. Die

5 resultierende orange Suspension wurde auf -40°C gekühlt und nach der Zugabe von 1.4 ml von Trimethylsilylacetylen innerhalb 30 min auf 5 °C erwärmt. Anschließend wurden 0.6 ml Wasser zugegeben und noch 30 min bei 0°C nachgerührt. Zur Entfernung von überschüssigem Magnesium wurde filtriert

10 und Filtrat bei 0°C im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde mit kaltem MeOH verrührt. Das resultierende violette Pulver wurde mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7.23 g (95%).

NMR in CDCl₃ δ ³¹P 35.8; ¹H δ 19.30 (q, J = 5.6, 1H), 2.60

15 (d, J = 5.5, 3H), 2.60-2.52 (m, 6H), 1.88-1.22 (m, 60H).

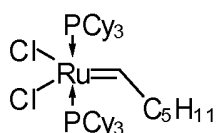
b) Eine braune Suspension von RuCl₂(1,5-Cyclooctadien) (560 mg; 2 mmol), 0.6 ml 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-em (DBU) und 1.18 g Tricyclohexylphosphin in 60 ml Isopropanol wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Zu der resultierenden ziegelroten

20 Suspension wurde 60 ml Toluol zugegeben und die Mischung weitere 90 min bei 80°C gerührt und auf -10 °C abgekühlt. Nach der Zugabe von 0.55 ml von Trimethylsilylacetylen wurde 10 ml 2 M HCl-Lösung in Diethylether zugefügt und, anschließend, 5 min gerührt. Das Rührgemisch wurde auf 0 °C

25 erwärmt und 45 min gerührt. Nach Einengen im Hochvakuum bei 0°C der Rückstand wurde mit kaltem MeOH verrührt. Das resultierende violette Pulver wurde mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.40 g (92 %).

30 Beispiel 2

Synthese des Alkyliden-Komplexes **(2)**:



Unter Ar-Atmosphäre wurde Ru(cod)Cl₂ (660 mg, 2.35 mmol) in *i*PrOH (20 ml) suspendiert. DBU (0.75 ml) und PCy₃-Lösung (c = 20%, 0.77 M in Toluol, 7.7 ml) wurde zugegeben. Die erhaltene braune Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde Toluol (25 ml) zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 0°C abgekühlt und 1-Trimethylsilyl-1-hexin (2.1 g) zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde HCl-Lösung (c = 2 M in Et₂O, 2.4 ml) bei 0°C zur Reaktionsmischung gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt. Zu dem Rückstand wurde MeOH (ca. 30 ml) zugegeben. Nach Filtration wurde der Komplex **2** isoliert. Das NMR zeigt auch Nebenprodukte.

NMR in CDCl₃ δ ³¹P 35.81 ppm. ¹H δ 20.01 ppm.

15

Beispiel 3

Synthese des Benzyliden-Komplexes

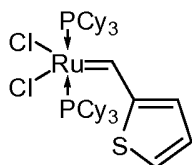
Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂Ru=CH-C₆H₅ (**3**):

Eine Suspension von 12 g Mg in 100 ml THF wurde mit 8 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nach Beenden der heftigen Reaktion wurde eine Lösung von 12.2 g Rutheniumchlorid-Hydrat und 42 g Tricyclohexylphosphan in 400 ml THF zugegeben, nach 10 min Rühren wurde das Schutzgas durch Wasserstoff mit 0,01 bar Überdruck ersetzt und die Reaktionsmischung wurde im geschlossenen Kolben 5 h auf 60°C erhitzt. Die resultierende orange Suspension wurde auf -40°C gekühlt und nach der Zugabe von 9.7 ml von Trimethylsilylacetylen innerhalb 30 min auf 5 °C erwärmt. Anschließend wurden 1.8 ml Wasser zugegeben und noch 30 min bei 0°C nachgerührt. Zur resultierenden Reaktionsmischung wurden 11.5 ml Styrol zugegeben. Nach 1 Stunde rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde mit kaltem MeOH verrührt. Das resultierende violette Pulver wurde mit kaltem Methanol

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 37.44 g (91%).

Beispiel 4

- 5 Herstellung von Dichlorobis(tricyclohexylphosphan)(thien-2-ylmethyliden)ruthenium(II) **(4)**



- a) Unter Ar-Atmosphäre wurde Ru(cod)Cl₂ (660 mg, 2.35 mmol) in *i*PrOH (20 ml) suspendiert. DBU (0.75 ml, 5 mmol) und
 10 PCy₃-Lösung (c = 20%, 0.77 M in Toluol, 7.5 ml) wurden zugegeben. Die erhaltene braune Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt. Dann wurde THF (30 ml) zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 20°C abgekühlt und HCl-
 15 Lösung (c = 2 M in Et₂O, 2.4 ml) zugegeben. Nach 5 min Rühren wurde Trimethylsilylacetylen (1.4 ml, 20.4 mmol) bei ca. 22°C zur Reaktionsmischung gegeben und diese 20 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 2-Vinylthiophen (c = ca. 50% in THF, 2.4 g) zugegeben. Nach 70 min Rühren
 20 bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in DCM (ca. 5 ml) gelöst. Nach der Zugabe von MeOH (40 ml) wurde die erhaltene Suspension unter Ar-Atmosphäre ca. 15 min gerührt. Nach Filtration wurde der Komplex **4** (1.15 g, 1.38
 25 mmol, 59%) als dunkelvioletter Feststoff isoliert.

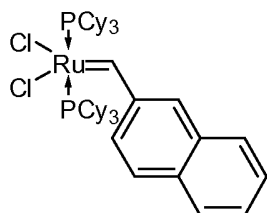
- NMR in CDCl₃ δ ³¹P 35.96 ppm; ¹H δ 19.11 (s, 1H), 8.20 (s, br., 1H), 7.87 (s, br., 1H), 6.97 (t, J = 4.3 Hz, 1H), 2.64 (m, 6H), 1.81-1.67 (m, 33H), 1.48-1.41 (m, 12H), 1.27-1.14 (m, 21H) ppm. IR (ATR)λ⁻¹ = 2919 (vs), 2848 (s), 2169 (w),
 30 2051 (w), 1936 (w), 1901 (w), 1443 (m), 1403 (m), 1353 (m),

1263 (m), 1005 (m), 734 (vs) cm^{-1} . MS (ESI) $m/z = 828$
 (21) $[\text{M}^+]$, 793 (9), 281 (100).

- b) Zu einer Lösung von $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (**1**) (225 mg, 0.296 mmol) in Toluol (5 ml) wurde eine Lösung von 2-Vinylthiophen (c = ca. 50% in THF, 2.4 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (ca. 1 ml) aufgenommen und mit MeOH (ca. 10 ml) gefällt. Filtrieren und waschen mit MeOH (ca. 3 ml) lieferte das Produkt **4** (170 mg, 0.21 mmol, 71%) als dunkelvioletten Feststoff.

Beispiel 5

- Herstellung von Dichlorbis(tricyclohexylphosphan)(2-naphthmethyliden)ruthenium(II) (**5**)



- a) Unter Ar -Atmosphäre wurde $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (1.32 g, 4.71 mmol) in 50 ml von Isopropanol suspendiert. DBU (1.5 ml, 10 mmol) und PCy_3 -Lösung (c = 20%, 0.77 M in Toluol, 15 ml, 11.6 mmol) wurden zugegeben. Die erhaltene braune Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt. Zu der resultierenden ziegelrote Suspension wurde 60 ml Toluol zugegeben und die Mischung weitere 90 min bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 5°C abgekühlt und Trimethylsilylacetylen (2.8 ml, 20.4 mmol) zugegeben. Nach 5 min Rühren wurde 4.8 ml 2 M HCl -Lösung (9.6 mmol) in Diethylether zugefügt und 20 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 2-Vinylnaphthalin (1 g, 6.5 mmol) in Toluol (4.5 ml) zugegeben. Nach 120 min Rühren bei

Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen (ca. 7 ml). Nach der Zugabe von MeOH (120 ml) wurde die erhaltene Suspension ca. 15 min gerührt und auf -78°C abgekühlt. Nach Filtration wurde

5 Komplex **5** (1.75 g, 43%) als violetter Feststoff isoliert.

NMR in CDCl_3 δ ^{31}P 37.43 ppm; ^1H δ 20.12 (s, 1H), 8.82 (s, br., 1H), 8.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H),

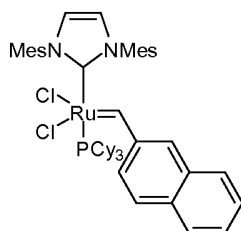
10 7.67-7.63 (m, 1H), 7.46-7.42 (m, 1H), 2.63 (m, 6H), 1.90-1.60 (m, 33H), 1.46-1.37 (m, 12H), 1.30-1.10 (m, 21H) ppm. IR (ATR) $\lambda^{-1} = 2922$ (vs), 2848 (s), 2358 (w), 2003 (w), 1443 (m), 1265 (m), 1004 (m), 733 (vs) cm^{-1} .

b) Zu einer Lösung von $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (**1**) (340 mg, 0.45 mmol) in Toluol (5 ml) wurde eine Lösung von 2-Vinylnaphtalin (154 mg, 1 mmol) in Toluol (2 ml) bei -45°C und unter Argon-Atmosphäre gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand

20 wurde in CH_2Cl_2 (ca. 1 ml) aufgenommen und mit MeOH (ca. 15 ml) gefällt. Das Produkt **5** als intensivvioletter Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH gewaschen (ca. 5 ml). Ausbeute 220 mg (56%).

25 Beispiel 6

Herstellung von Dichloro(2-naphthylmethyliden)[1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden](tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) (**6**)



Zu einer Lösung von Komplex **5** (873 mg, 1 mmol) in Toluol (20 ml) wurde unter Argon-Atmosphäre die 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-Lösung (1.08 mmol in 4 ml Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei

5 Raumtemperatur gerührt und, anschließend, mit Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde eingeeengt. Rückstand in 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, mit 10 ml MeOH verdünnt und 2 h bei -18°C gekühlt. Nach Filtration erhielt man das Produkt **6** (300 mg, 0.33 mmol, 33%) als dunkelbraune

10 Kristalle.

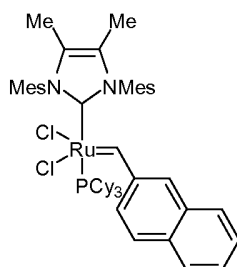
NMR in CDCl₃ δ ³¹P 32.89 (br.) ppm; ¹H δ = 19.61 (s, 1H), 9.04 (s, br., 1H), 7.95 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.59 (t, br., J = 6.8 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.39 (t, br., J = 7.3 Hz, 1H), 7.06 (s, br.,

15 2H), 6.97 (m, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.69 (s, br., 1H), 5.62 (br., 1H), 2.50 (m 6H), 2.36 (s, 3H), 2.0-0.94 39H) ppm. IR (ATR)λ⁻¹ = 2923 (vs), 2849 (s), 1444 (m), 1388 (m), 1314 (m), 1262 (m), 1004 (w, br.), 843 (m), 732 (m) cm⁻¹. MS(ESI) m/z = 896 (100) [M⁺], 861 (3), 305 (43), 281 (31).

20

Beispiel 7

Herstellung von Dichloro(2-naphthylmethyliden)[1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden](tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) (**7**)



25

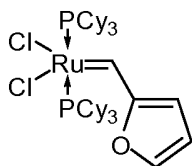
Zu einer Lösung von Komplex **5** (873 mg, 1 mmol) in getrocknetem Toluol (30 ml) wurde 4,5-Dimethyl-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (400 mg, 1.2

mmol) gegeben und 30 min bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt. Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeeengt und mit MeOH (15 ml) verrührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und als Ausgangskomplex **5** identifiziert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt und im Kühlschrank kühl gelagert. Die dunkelbraun-violetten Kristalle reines Produktes **7** werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

NMR in CDCl_3 δ ^{31}P 32.12 (br.) ppm; ^1H δ = 20.12 und 19.59 (s, 1H), 9.62 und 9.05 (br, 1H), 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (t, br., J = 7.0 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.39 (t, br., J = 7.6 Hz, 1H), 7.06 (s, br., 2H), 6.69 (s, br., 1H), 5.58 (s, br., 1H), 2.35 (s, 3H), 2.21 (m, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 2.6-0.8 (m, 45H) ppm. IR (ATR) λ^{-1} = 2921 (vs), 2847 (s), 1443 (m), 1361 (m), 1309 (m), 1259 (w), 1005 (w), 848 (m), 748 (m) cm^{-1} .

Beispiel 8

Herstellung von Dichlorobis(trimethylphosphan)(2-furylmethylen)ruthenium(II) (**8**)



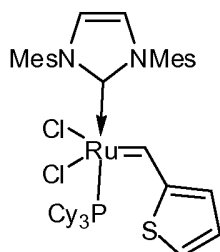
Unter Ar-Atmosphäre wurde $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (5.6 g, 20 mmol) in $i\text{PrOH}$ (200 ml) suspendiert. DBU (6.6 ml, 44 mmol) und PCy_3 (12.34 g, 44 mmol) wurden zugegeben. Die erhaltene braune Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt. Dann wurde THF (100 ml) zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 10°C abgekühlt und HCl-Lösung ($c = 2 \text{ M}$ in Et_2O , 24 ml) zugegeben. Nach 5 min Rühren wurde Trimethylsilylacetylen (8.3 ml, 60 mmol)

zur Reaktionsmischung gegeben und diese 20 min gerührt.
Anschließend wurde 2-Vinylfuran (9.4 g, 100 mmol)
zugegeben. Nach 3h Rühren im Eis-Bad wurde der Komplex **8**
als dunkelvioletter Feststoff isoliert, mit kaltem Methanol
5 gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute
13.9 g (85%)

NMR in CDCl_3 δ ^{31}P 37.03 ppm; ^1H δ 18.79 (s, 1H), 8.12 (s,
br., 1H), 7.74 (s, br., 1H), 6.43 (dd, $J = 3.58$ Hz, $J = 1.74$
1H), 2.64 (m, 6H), 1.81-1.67 (m, 33H), 1.48-1.41 (m, 12H),
10 1.27-1.14 (m, 21H) ppm

Beispiel 9

Herstellung von Dichloro(thien-2-ylmethyliden)[1,3-bis-
(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-
15 yliden](tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) (**9**)



Zu einer Lösung von Komplex **4** (8.3 g, 10 mmol) in Toluol
(400 ml) wurde unter Argon-Atmosphäre die 1,3-bis-(2,4,6-
trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-Lösung (16 mmol in 52
20 ml Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei
Raumtemperatur gerührt und, anschließend, mit Wasser (2 x
100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit 50 ml
Heptan versetzt und eingeengt. Nach Filtration, Waschen mit
Hexan anschließend mit Methanol und Trocknung in Vakuum
25 isoliert man das Produkt **9** (6.14 g, 72%) als
dunkelvioletten Feststoff.

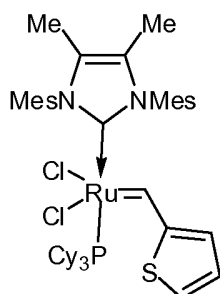
NMR in CDCl_3 δ ^{31}P 31.00 (40%) und 30.65 (60%) ppm; ^1H δ =
18.63 und 18.52 (s, 1H), 8.65 und 7.78 (br. s, 1H), 7.45

und 6.73 (br. s, 1H), 7.04 und 7.00 (br. s, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.83 und 6.80 (br. s, 2H), 6.10 und 6.08 (br. s, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.34 (s, 6H), 2.27 (m, 6H), 2.08 (s, 3H), 1.96 und 1.90 (br. s, 3H), 1.60-0.85. (m, 30H) ppm

5

Beispiel 10

Herstellung von Dichloro(thien-2-ylmethyliden)[1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden](tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) **(10)**



10

Zu einer Lösung von Komplex **4** (8.3 g, 10 mmol) in Toluol (400 ml) wurde unter Argon-Atmosphäre die 4,5-dimethyl-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-Lösung (16 mmol in 52 ml Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und, anschließend, mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit 50 ml Heptan versetzt und eingeeengt. Nach Filtration, Waschen mit Hexan, anschließend mit Methanol und Trocknung in Vakuum isoliert man das Produkt **10** (4.74 g, 54%) als dunkelvioletten Feststoff.

15

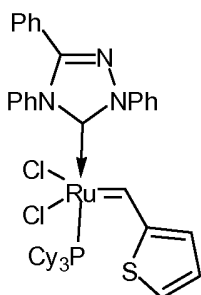
20

NMR in CDCl₃ δ ³¹P 30.16 (37%) und 29.65 (63%) ppm; ¹H δ = 18.64 und 18.52 (br. s, 1H), 8.66 und 7.76 (br. s, 1H), 7.42 und 6.72 (br. s, 1H), 7.03 und 6.99 (br. s, 2H), 6.82 und 6.79 (br. s, 2H), 6.07 und 6.05 (br. s, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.26 (m, 9H), 2.07 (s, 3H), 1.88 und 1.83 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.60-0.85. (m, 30H) ppm.

25

Beispiel 11

Herstellung von Dichloro(thien-2-ylmethyliden) (1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden) (tricyclohexylphosphan) ruthenium(II) **(11)**



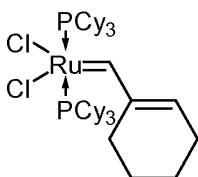
5

Zu einer Lösung von Komplex **4** (829 mg, 1 mmol) in getrocknetem Toluol (20 ml) wurde 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden (450 mg, 1.5 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur unter Argon-
 10 Atmosphäre gerührt. Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit Hexan (15 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert mit kaltem Hexan gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 662 mg (78%).

15 NMR in CDCl_3 δ ^{31}P 26.64 (40%) und 26.03 (60%) ppm; ^1H δ = 18.66 (J = 5.07 Hz) und 18.47 (J = 3.0 Hz) (br. d, 1H), 8.56 und 7.85 (br. d, J = 6 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 7.52 Hz, 1H), 7.8-7.1 (m, 16H), 2.17 (br. m, 3H), 1.7-1.05 (br. m, 30H) ppm

20 Beispiel 12

Herstellung von Dichlorobis(tricyclohexylphosphan) (1-cyclohexenylmethyliden) ruthenium(II) **(12)**



Zu einer gekühlter Lösung von 1-Vinylcyclohexen (648 mg, 6 mmol) in getrocknetem THF (5 ml) wurde Komplex **1** (761 mg, 1 mmol) gegeben und über Nacht bei 4°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Reaktionsgemisch wurde mit MeOH (30 ml) versetzt.

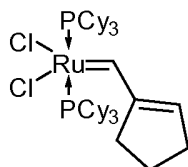
- 5 Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert mit kaltem MeOH gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 410 mg (50%).

NMR in C₆D₆ δ ³¹P 36.32 ppm; ¹H δ = 19.08 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 2.87 (m, 2H), 2.60 (m, 6H), 1.95-1.11 (m, 66H) ppm

10

Beispiel 13

Herstellung von Dichlorobis(tricyclohexylphosphan)(1-cyclopentylmethyliden)ruthenium(II) (**13**)



- 15 Zu einer gekühlter Lösung von 1-Vinylcyclopenten (470 mg, 5 mmol) in getrocknetem THF (5 ml) wurde Komplex **1** (761 mg, 1 mmol) gegeben und über Nacht bei 4°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Reaktionsgemisch wurde mit MeOH (30 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert mit kaltem
- 20 MeOH gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 350 mg (43%).

NMR in C₆D₆ δ ³¹P 37.26 ppm; ¹H δ = 19.30 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 3.14 (m, 2H), 2.60 (m, 6H), 1.95-1.11 (m, 64H) ppm

25 Beispiel 14

Ringschlussmetathese von N,N-Diallyl-p-toluolsulfonamid

Eine Lösung von *N,N*-Diallyl-*p*-toluolsulfonamid (0.350 mmol, 84 mg) in 17.5 ml Toluol wurde mit einem erfindungsgemäßen Ru-Carbenkomplex als Katalysator, unter Argon versetzt und bei 80°C gerührt. Dabei wurde Argon über ein Kapillar
5 direkt in der Reaktionsmischung eingeleitet. 200 µL einer Aliquote Reaktionslösung wurden zu 500 µL von 2M Ethyl-vinyl-ether Lösung in Methylenchlorid zugegen und Mittels GC analysiert.

In Gegenwart von Komplex **4** (0.1mol%) wurde 93% Umsatz nach
10 15 min beobachtet.

In Gegenwart von Komplex **5** (0.1mol%) wurde 99% Umsatz nach 40 min beobachtet.

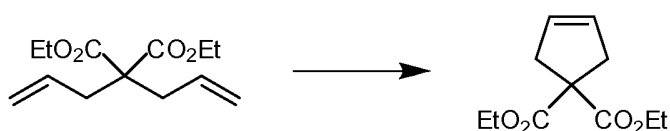
In Gegenwart von Komplex **6** (0.05mol%) wurde 98% Umsatz nach 40 min beobachtet.

15

Beispiel 15

Ringschlussmetathese von Diethyl Diallylmalonat

20

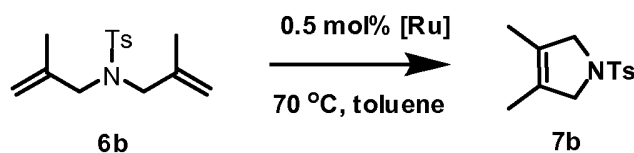


Eine Lösung von Diethyl Diallylmalonat in Dichlormethan (c = 3M) wurde mit 0.1 Mol% der Katalysator **5** unter Argon versetzt und bei 40°C gerührt. 200 µL einer Aliquote
25 Reaktionslösung wurden zu 500 µL von 2M Ethyl-vinyl-ether Lösung in Methylenchlorid zugegen und mittels GC analysiert. In Gegenwart von Komplex **5** wurde Umsatz von 99% nach 3 h beobachtet.

30

Beispiel 16

Ringschlussmetathese von N,N-Dimethallyl-p-toluolsulfonamid



Eine Lösung von N,N-Dimethallyl-p-toluolsulfonamid (2 mmol,
5 559 mg) in 100 ml Toluol wurde mit dem erfindungsgemäßen
Ru-Carbenkomplex als Katalysator unter Argon versetzt und
bei 80 °C gerührt. Dabei wurde Argon über ein Kapillar
direkt in der Reaktionsmischung eingeleitet. 200 µL einer
10 Aliquote Reaktionslösung wurden zu 500 µL von 2M Ethyl-
vinyl-ether Lösung in Methylenchlorid zugegen und mittels
GC analysiert.

In Gegenwart von Komplex **7** (0.5mol%) wurde 70% Umsatz nach
10 min beobachtet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel
- 5 $RuX_2(=CH-CH_2R)L_2$ (I), wobei
X ein anionischer Ligand ist,
R Wasserstoff oder ein (C_1-C_{18}) -Alkylrest, (C_3-C_8) -Cycloalkyl-, (C_2-C_7) -Heterocycloalkyl-, (C_6-C_{14}) -Aryl- oder (C_3-C_{14}) -Heteroarylrest ist, und
- 10 L ein neutraler Elektronendonator-Ligand ist, dadurch gekennzeichnet, dass man
A) ein Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel:
- RuX_xN_y (II), wobei
- 15 x ganze Zahlen größer oder gleich 2 ist und
X die oben angegebenen Bedeutung hat,
y ganzen Zahlen größer oder gleich 0 entsprechen, und bei $y \geq 1$ ist,
N gleiche oder verschiedene koordinierende
- 20 Neutralliganden bedeutet,;
mit L in Anwesenheit einer Base und Reduktionsmitteln umgesetzt und
B) anschließend mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel III
- 25 $R-C\equiv CSiR'_3$ (III), wobei
R die oben angegebenen Bedeutung hat,
R' gleich oder verschieden wählbare Reste aus der Gruppe Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_6-C_{10}) -Aryloxy, (C_6-C_{10}) -Aryl bedeuten, umgesetzt.
- 30
2. Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel
- 35 $RuX_2(=CR^1R^2)L_2$,

worin

X und L die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben und

5 R^1 für Wasserstoff oder einen (C_1-C_{18}) -Alkylrest, (C_3-C_8) -Cycloalkyl-, (C_2-C_7) -Heterocycloalkyl, (C_6-C_{14}) -Arylrest oder (C_3-C_{14}) -Heteroarylrest und R^2 für einen (C_6-C_{14}) -Arylrest oder (C_3-C_{14}) -Heteroarylrest
10 Heteroarylrest stehen, gegebenenfalls die Reste R^1 und R^2 einen 5-7 gliedrigen Zyklus aufweisen können, dadurch gekennzeichnet, dass man

A) ein Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel:

RuX_xN_y (II), worin

15 X, N und die ganzen Zahlen x und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben;

mit L in Anwesenheit einer Base und Reduktionsmitteln umgesetzt und

B) anschließend mit einem Silylalkin der allgemeinen Formel III

20

$R-C\equiv CSiR'_3$ (III), worin

R und R' die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und

25 C) anschließend mit einem Alken der allgemeinen Formel IV

$H_2C=CR^1R^2$ (IV), worin

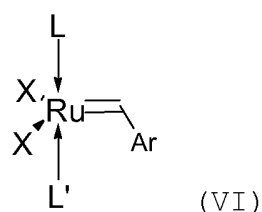
R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der neutrale Elektronendonord-Ligand L, ausgewählt wird aus der Gruppe Phosphane, Phosphinite, Phosphonite oder Phosphiten.

4. Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass L, ausgewählt wird aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan, Tricyclohexylphosphan und 9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo-[3.3.1]-nonan.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass L_2 , ausgewählt wird aus der Gruppe bidentate Liganden der allgemeinen Formel
- $$\begin{array}{c} \diagup \\ L \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} Z \\ \diagup \quad \diagdown \\ L \end{array}$$
- worin,
- 10 L und L' gleich oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus der Gruppe $-PR^1R^2$, $-P(OR^1)(OR^2)$, $-NR^1R^2$ oder heterocyclisches Carben, und Z eine Brücke, welche die beiden Gruppen kovalent verbindet, bedeutet.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $x=3$ und $y=0$ des Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel RuX_xN_y beträgt und dass die Reduktion des Ru-Metallsalzes mit Wasserstoff in Gegenwart eines metallischen Reduktionsmittel
- 20 durchführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Magnesium eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein
- 25 Überschuss an basischem Ligand eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $x \geq 2$ und $y > 0$ des Ru-Metallsalz der allgemeinen Formel RuX_xN_y beträgt und dass die Reduktion des Ru-Metallsalzes mit Alkohol
- 30 oder dem Ameisensäure-Triethylamin-Komplex durchführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel ein sekundärer Alkohol eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein Amin eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass als Base Triethylamin oder 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en eingesetzt wird.
- 10 13. Ru-Carbenkomplex der allgemeinen Formel (VI)



- worin L und L' gleich oder verschieden sind und für einen neutralen Elektronendonator stehen, X für einen anionischen Ligand steht, Ar für einen Naphthylrest oder für einen (C₃-C₁₄)-Heteroarylrest steht, wobei Ar substituiert sein kann.
14. Ru-Carbenkomplex nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, dass L und L' unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisopropylphosphan, Tricyclohexylphosphan und 9-Cyclohexyl-9-phoshabicyclo-[3.3.1]-nonan.
15. Ru-Carbenkomplex nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, dass L ein heterocyclisches Carben ist und L' ausgewählt ist aus der Gruppe Triphenylphosphan, Triisoprpylphosphan, Tricyclohexylphosphan und 9-Cyclohexyl-9-phoshabicyclo-[3.3.1]-nonan.

16. Ru-Carbenkomplex nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, dass Ar ein Furyl- oder Thienylrest ist.
 17. Verwendung der Ru-Carbenkomplexe nach Ansprüchen 13 bis 16 in Metathesereaktionen.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054248A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F15/00 B01J31/00

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)
C07F B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NGUYEN, SONBINH THEBAO: "The designs, synthesis, and applications of well-defined, single component group VIII olefin metathesis catalysts" 30 October 1995 (1995-10-30), CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PASADENA, XP002533041 Retrieved from the Internet: URL: http://resolver.caltech.edu/caltechETD:etd-09282005-160712 page 34; compound 11</p>	13, 14
X	<p>WO 2005/016522 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KOEHLER KATRIN [DE]; WEIGL KERSTIN [DE]) 24 February 2005 (2005-02-24) claims 1-4,7; example Beispiele</p>	13
X	<p>claim 20; example 1</p>	17
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

13 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

29/07/2009

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

Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/054248

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 54 869 A1 (BASF AG [DE]) 31 May 2000 (2000-05-31) cited in the application example 1	1
A	FÜRSTNER A ET AL: "Indenylidene complexes of ruthenium: optimized synthesis, structure elucidation, and performance as catalysts for olefin metathesis- application to the synthesis of the ADE-ring system of nakadomarin A" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, vol. 7, no. 22, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 4811-4820, XP002996987 ISSN: 0947-6539 Scheme 2	2
A	table 2	17
A	KARSTEN J. HARLOW, ANTHONY F. HILL AND JAMES D. E. T. WILTON-ELY: "The first co-ordinatively unsaturated Group 8 allenylidene complexes: insights into Grubbs vs. Dixneuf/Fürstner olefin metathesis catalysts" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS, no. 3, 1999, pages 285-291, XP002533040 cited in the application Scheme 1, Reaktionsgleichung 1a page 289, column 1	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/054248

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005016522 A	24-02-2005	CN 1835799 A	20-09-2006
		EP 1654062 A1	10-05-2006
		JP 2007501814 T	01-02-2007
		US 2006287450 A1	21-12-2006
DE 19854869 A1	31-05-2000	AU 1653400 A	19-06-2000
		CA 2352377 A1	08-06-2000
		CN 1331696 A	16-01-2002
		WO 0032614 A1	08-06-2000
		EP 1133502 A1	19-09-2001
		ID 29912 A	25-10-2001
		JP 2002531461 T	24-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054248

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F15/00 B01J31/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F B01J

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NGUYEN, SONBINH THEBAO: "The designs, synthesis, and applications of well-defined, single component group VIII olefin metathesis catalysts" 30. Oktober 1995 (1995-10-30), CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PASADENA, XP002533041 Gefunden im Internet: URL: http://resolver.caltech.edu/caltechETD:etd-09282005-160712 Seite 34; Verbindung 11	13, 14
X	WO 2005/016522 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KOEHLER KATRIN [DE]; WEIGL KERSTIN [DE]) 24. Februar 2005 (2005-02-24) Ansprüche 1-4,7; Beispiel Beispiele	13
X	Anspruch 20; Beispiel 1	17
	-/--	

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Juli 2009	29/07/2009

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 Richter, Herbert
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 54 869 A1 (BASF AG [DE]) 31. Mai 2000 (2000-05-31) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1
A	FÜRSTNER A ET AL: "Indenylidene complexes of ruthenium: optimized synthesis, structure elucidation, and performance as catalysts for olefin metathesis-application to the synthesis of the ADE-ring system of nakadomarin A" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, Bd. 7, Nr. 22, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 4811-4820, XP002996987 ISSN: 0947-6539 Scheme 2	2
A	Tabelle 2	17
A	KARSTEN J. HARLOW, ANTHONY F. HILL AND JAMES D. E. T. WILTON-ELY: "The first co-ordinatively unsaturated Group 8 allenylidene complexes: insights into Grubbs vs. Dixneuf/Fürstner olefin metathesis catalysts" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS, Nr. 3, 1999, Seiten 285-291, XP002533040 in der Anmeldung erwähnt Scheme 1, Reaktionsgleichung 1a Seite 289, Spalte 1	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054248

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005016522 A	24-02-2005	CN 1835799 A	20-09-2006
		EP 1654062 A1	10-05-2006
		JP 2007501814 T	01-02-2007
		US 2006287450 A1	21-12-2006

DE 19854869 A1	31-05-2000	AU 1653400 A	19-06-2000
		CA 2352377 A1	08-06-2000
		CN 1331696 A	16-01-2002
		WO 0032614 A1	08-06-2000
		EP 1133502 A1	19-09-2001
		ID 29912 A	25-10-2001
		JP 2002531461 T	24-09-2002
