

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

19. März 2015 (19.03.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/036342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/333 (2006.01) C07C 55/18 (2006.01)

C07B 41/08 (2006.01) C07C 55/21 (2006.01)

C07C 51/285 (2006.01) C07C 55/08 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01) C07C 55/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01) C07C 69/48 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/069027

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. September 2014 (08.09.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2013 218 393.3

13. September 2013 (13.09.2013) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **KADYROV, Renat** [DE/DE]; Walter-Hesselbachstr. 190, 60389 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKANE CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKANCARBONSÄUREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing alkane carboxylic acids by reacting long-chained olefins or alkene carboxylic acids or esters thereof, comprising the following steps: a reaction mixture is reacted with hydrogen peroxide at a temperature of between 60°C-120°C, said reaction mixture containing at least one long-chained olefin or a long-chained alkene carboxylic acid or esters thereof, wherein long-chained represents seven or more carbon atoms, also comprising a tungsten acid salt, a phase transfer catalysator and phosphoric acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen oder Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte: Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch, mindestens ein langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure enthält.



WO 2015/036342 A1

Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen oder langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Ester, wobei die C-C-Doppelbindungen oxidativ
5 gespalten werden.

Es ist bekannt, dass Wolfram- und Vanadiumoxid wirksame Katalysatoren für die Oxidation von ungesättigten organischen Verbindungen sind. So werden in der Praxis
10 insbesondere die Polyoxometallate des Wolframs und Vanadiums als Katalysatoren zur Überführung von Olefinen in Epoxide eingesetzt (J.C. Vadrine and J.-M. M. Millet in Metal Oxide Catalysis, 2009, S. 561-591, Wiley-VCH, Weinheim). Eine besondere Bedeutung für die selektive
15 Oxidation von Olefinen besitzen das Peroxowolframat $[\text{Me}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ (C. Venturello, R. D'Aloisio, J. Org. Chem. 1988, 53, 1553) und $[\text{C}_5\text{N}_5\text{H}(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, J. Org. Chem., 1988, 53, 3587). In beiden Fällen
20 reichen katalytische Mengen von 1-2 mol-% des Katalysators, um die Doppelbindung bis zur Carbonsäuren oxidativ zu spalten (E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, and C. Venturello, J. Org. Chem. 1998, 63, 7190; und T. B. Khlebnikova, Z. P. Pai, L. A. Fedoseeva, Y. V. Matstst React. Kinet. Catal. Lett. 2009, 98, 9).

Die genannten Peroxowolframate weisen allerdings auch Nachteile auf, von denen der hohe Aufwand zur Katalysatorpräparation und die Kurzlebigkeit des
30 Katalysators besonders hervorzuheben sind.

In der Literatur finden sich Angaben über die Verwendung von Natriumwolframat oder Wolframsäure als Katalysatoren für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid. Insbesondere eine
5 Kombination von Na_2WO_4 und Phosphorsäure in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators erwiesen sich als wirksame Katalysatoren für selektive Überführung von Olefinen in die Epoxide (C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, J. Org. Chem. 1983, 48, 3831-3833). Eine oxidative Spaltung von Olefinen
10 in Gegenwart von katalytischen Mengen an Wolframsäure wird erstmals von Ogawa et al. erwähnt (T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa Chem. Lett. 1989, 857). Die Autoren stellten fest, dass die Reaktion nur in t-BuOH verlief und dass die Spaltung von Octen-1, Cyclopenten und Cyclohexen
15 die entsprechenden Carbonsäuren nur mit mäßigen Ausbeuten lieferte. In Gegenwart einer Kombination von Na_2WO_4 mit dem Phasentransferkatalysator $[\text{Me}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ gelang es ohne Zusatz von organischen Lösemitteln Cyclohexen quantitativ in Adipinsäure umzuwandeln (R. Noyori, K. Sato, M. Ogawa
20 JP08027136).

Gemäß WO2009/109857 bildet eine Kombination aus Na_2WO_4 , H_2WO_4 , einer Carbonsäure und einem
Phasentransferkatalysator ein besonders wirksames
25 katalytisches System. Auf diese Weise konnten auch cyclische Olefine wie Cyclohexen oder Cycloocten zu Dicarbonsäuren umgewandelt werden. Die Umwandlung langkettiger Olefine wie Octen-1 erfolgt nur mit geringen Ausbeuten.

30 Noyori et al. (Chem Commun. 2003, S.1977-1986) beschreibt die Oxidation von Olefinen mit H_2O_2 , einem Phasentransferkatalysator und einem Wolframkomplex unter

halogenfreien Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel. Gute Ausbeuten werden aber nur für kurzkettige Olefine erzielt, beispielsweise für die Oxidation von Cyclohexen zu Adipinsäure.

5

Jiang et al. (Reakt. Kinet. Catal. Lett. Vol 75, No.2 S. 315-321 (2002)) beschreibt die Oxidation von Cyclohexen zu Adipinsäure mit H_2O_2 und einem Na_2WO_4 Katalysator in Abwesenheit eines Phasentransferliganden. Die

10 Ligandeneffekte verschiedenener Liganden werden an dieser Reaktion untersucht. Als Ligand wird unter anderem auch Phosphorsäure verwendet.

Die bisher bekannten Verfahren des Standes der Technik
15 weisen den Nachteil auf, dass die Oxidation von Olefinen zu Alkancarbonsäuren nur bei kurzkettigen Olefinen erfolgreich und mit ausreichender Ausbeute durchgeführt werden konnte. Bei längerkettigen Olefinen mit sieben oder mehr Kohlenstoffatomen war entweder eine Oxidation direkt zur
20 Alkancarbonsäure gar nicht oder nur mit sehr geringer Ausbeute möglich. Die Oxidation von langkettigen Alkancarbonsäuren oder deren Ester zu den entsprechenden Alkancarbonsäuren ist bisher mit H_2O_2 und Wolframkatalysatoren gar nicht beschrieben worden.

25

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein neues katalytisches Verfahren zur Verfügung zu stellen mit dem auch langkettige Olefine und Alkancarbonsäuren oder deren Ester in ausreichender Ausbeute und in einem
30 Reaktionsschritt zu Alkancarbonsäuren umgesetzt werden können.

Diese technische Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen oder langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

- 5 – Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit
Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das
Reaktionsgemisch
- 10 a) mindestens ein langkettiges Olefin oder
eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren
Ester, wobei langkettig sieben oder mehr
Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet,
- b) ein Wolframsäuresalz,
- c) einen Phasentransferkatalysator und
- d) Phosphorsäure
- 15 enthält.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Wolframsäuresalze in Kombination mit Phosphorsäure und einem Phasentransferkatalysator als hochaktive Katalysatoren für

20 die oxidative Spaltung von C-C-Mehrfachbindungen,
insbesondere für die selektive Überführung von Olefinen und Alkencarbonsäuren oder deren Ester zu Alkancarbonsäuren, geeignet sind, wenn sie zusammen mit Wasserstoffperoxid angewendet werden.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff langkettiges Olefin auf alle Arten von Olefinen, die mindestens sieben Kohlenstoffatome aufweisen, unabhängig davon, ob es Mono-, Di-, oder Polyolefine, ob es

30 cyclische Olefine oder acyclische interne Olefine oder

acyclische terminale Olefine sind, oder auch Mischungen von Olefinen sind.

Ein acyclisches internes Olefin bezeichnet ein Olefin dessen C-C-Doppelbindung sich nicht am alpha-Kohlenstoff befindet.

Ein acyclisches terminales Olefin bezeichnet ein Olefin dessen C-C-Doppelbindung sich am alpha-Kohlenstoff befindet.

Ein Diolefin bezeichnet ein Olefin mit zwei C-C-Doppelbindungen in einem Molekül, wobei ein terminales Diolefin die C-C-Doppelbindungen am alpha- und omega-Kohlenstoffatom aufweist und ein internes Diolefin die C-C-Doppelbindungen weder am alpha- noch am omega-Kohlenstoffatom aufweist. Die Olefine können substituiert oder unsubstituiert sein, wobei unsubstituierte Olefine bevorzugt sind.

Ein Polyolefin bezeichnet ein Olefin mit drei oder mehr C-C-Doppelbindungen in einem Molekül.

Im Sinne der Erfindung bezeichnen langkettige Alkencarbonsäuren oder deren Ester einfach oder mehrfach ungesättigte (C₈-C₂₅)-Fettsäuren oder deren Ester, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Bevorzugte langkettige Alkencarbonsäuren oder deren Ester sind Ölsäure, Palmitoleinsäure, Linolsäure, α-Linolensäure, γ-Linolensäure, Erucasäure, Cetoleinsäure, Undecylensäure, Icosensäure, Gadoleinsäure, Rizinolsäure, Calendulasäure und deren Ester. Ester von (C₈-C₂₅)-Alkencarbonsäuren umfassen auch deren symmetrische und unsymmetrische Triglyceride, wobei symmetrische Triglyceride drei gleiche

Fettsäuren enthalten und unsymmetrische Triglyceride zwei oder drei unterschiedliche Fettsäuren enthalten. Beispiele für derartige Triglyceride sind Trilinolein, Tririzinoleat, Tripalmitat und die Triglyceride aus Abbildung 2.

5

In bevorzugter Weise können die Olefine oder Alkencarbonsäuren eine oder mehrere C-C-Doppelbindungen enthalten.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Olefin ausgewählt aus Verbindungen der nachfolgenden Formeln (a)-(g), wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 ist und das Olefin eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen von mindestens 7 hat.

15

Bei den Mono- und Diolefinen der allgemeinen Formeln (a)-(g), wobei n unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 sein kann und wobei die Olefine
20 jeweils insgesamt mindestens sieben Kohlenstoffatome besitzen, können 1 bis 4 Kohlenstoffatome durch je ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O, S, P und Si ersetzt sein, und die Wasserstoffatome der Reste (C_nH_{2n}), (C_nH_{2n+1}), NH, PH, POH und SiH_2 können substituiert
25 sein.

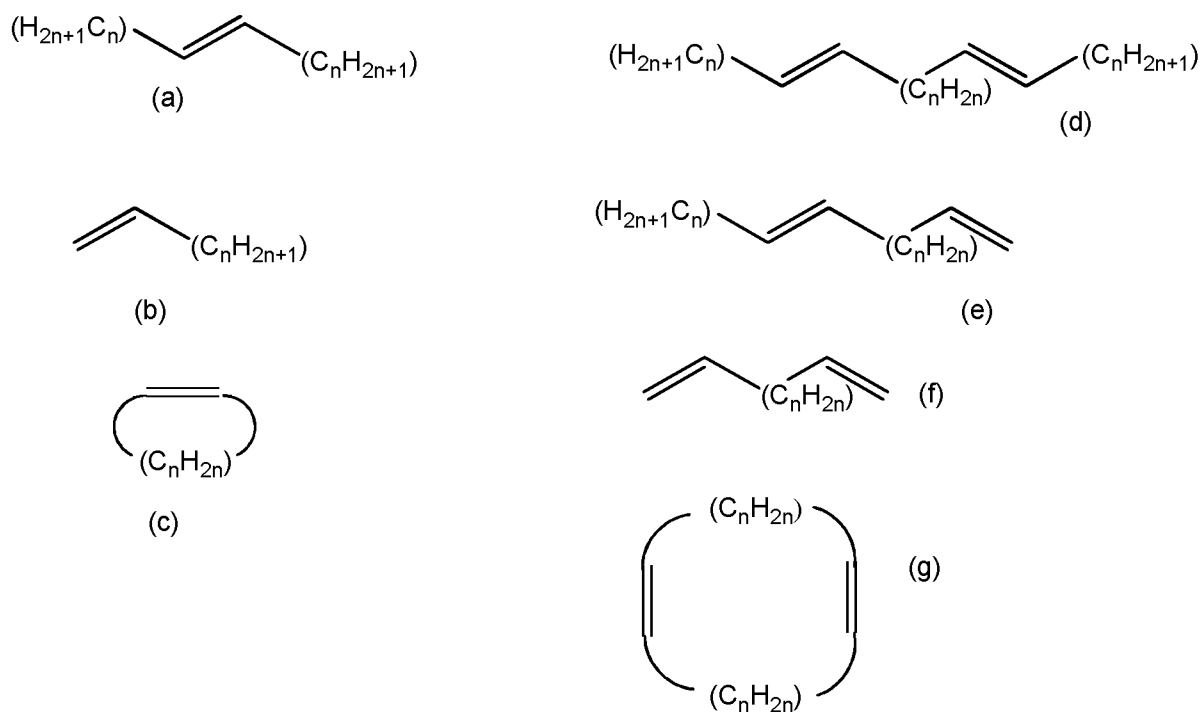


Abbildung 1: Mono- und Diolefine der Formeln (a) bis (g)

Die Substituenten der Olefine, Alkencarbonsäuren oder deren
 5 Ester werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- {C₁-C₂₀}-Alkyl,
- {C₃-C₈}-Cycloalkyl,
- {C₃-C₇}-Heterocycloalkyl,
- 10 -{C₆-C₁₄}-Aryl,
- {C₃-C₁₄}-Heteroaryl,
- {C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- {C₁-C₂₀}-Alkyloxy,
- {C₆-C₁₄}-Aryloxy,

- {C₆-C₁₄}-Aralkyloxy,
- {C₁-C₂₀}-Alkylthio,
- {C₆-C₁₄}-Arylthio,
- {C₆-C₁₄}-Aralkylthio,
- 5 -{C₁-C₈}-Acyl,
- {C₁-C₈}-Acyloxy,
- OH,
- COOH,
- NH₂,
- 10 -NH({C₁-C₂₀}-Alkyl),
- NH({C₆-C₁₄}-Aryl),
- NH({C₆-C₁₄}-Aralkyl),
- NH({C₁-C₈}-Acyl),
- NH({C₁-C₈}-Acyloxy)
- 15 -N((C₁-C₂₀)-Alkyl)₂,
- N({C₆-C₁₄}-Aryl)₂,
- N({C₆-C₁₄}-Aralkyl)₂,
- N({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl),
- N({C₁-C₈}-Acyl)₂,
- 20 -NH₃⁺,
- NH({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂⁺,
- NH({C₆-C₁₄}-Aryl)₂⁺,

- NH ({C₆-C₁₄}-Aralkyl)₂⁺,
- NH ({C₁-C₂₀}-Alkyl) ({C₆-C₁₄}-Aryl)⁺,
- N ({C₆-C₁₄}-Aryl) ({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂⁺,
- N ({C₆-C₁₄}-Aryl)₂ ({C₁-C₂₀}-Alkyl)⁺,
- 5 -NO₂,
- O-C (=O) -O- {C₁-C₂₀}-Alkyl,
- O-C (=O) -O- {C₆-C₁₄}-Aryl,
- O-C (=O) -O- {C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- NH-C (=O) -O- {C₁-C₂₀}-Alkyl,
- 10 -NH-C (=O) -O- {C₆-C₁₄}-Aryl,
- NH-C (=O) -O- {C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- O-C (=O) -NH- {C₁-C₂₀}-Alkyl,
- O-C (=O) -NH- {C₆-C₁₄}-Aryl,
- O-C (=O) -NH- {C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- 15 -NH-C (=O) -NH₂,
- NH-C (=O) -NH- {C₁-C₂₀}-Alkyl,
- NH-C (=O) -NH- {C₆-C₁₄}-Aryl,
- NH-C (=O) -NH- {C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- CN,
- 20 -F,
- Cl,
- Br,

- I,
- C(=N-{C₁-C₂₀}-Alkyl)-{C₁-C₂₀}-Alkyl,
- C(=N-{C₆-C₁₄}-Aryl)-{C₁-C₂₀}-Alkyl,
- C(=N-{C₁-C₂₀}-Alkyl)-{C₆-C₁₄}-Aryl,
- 5 -C(=N-{C₆-C₁₄}-Aryl)-{C₆-C₁₄}-Aryl,
- SO₂-O-{C₁-C₂₀}-Alkyl,
- SO₂-O-{C₆-C₁₄}-Aryl,
- SO₂-O-{C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- SO₂-{C₁-C₂₀}-Alkyl,
- 10 -SO₂-{C₆-C₁₄}-Aryl,
- SO₂-{C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- SO-{C₁-C₂₀}-Alkyl,
- SO-{C₆-C₁₄}-Aryl,
- SO-{C₆-C₁₄}-Aralkyl,
- 15 -Si({C₁-C₂₀}-Alkyl)₃,
- Si({C₆-C₁₄}-Aryl)₃,
- Si({C₆-C₁₄}-Aryl)({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂,
- Si({C₆-C₁₄}-Aryl)₂({C₁-C₂₀}-Alkyl),
- {C₁-C₂₀}-Perfluoroalkyl,
- 20 -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂,
- PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂,
- PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl),

-PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂,

-PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂,

-PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C₁-C_n)-Alkyl definiert als lineare oder verzweigte C₁-C_n-Alkylgruppe mit 1 bis n Kohlenstoffatomen. Typische Beispiele für C₁-C_n-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl,
 10 Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, oder Octadecyl samt aller ihrer Bindungsisomeren. Eine (C₁-C_n)-Alkylgruppe kann auch mit wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl,
 15 (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂,
 20 -PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C₃-C_n)-
 25 Cycloalkyl eine cyclische Alkylgruppe mit 3 bis n Kohlenstoffatomen, wobei mono-, bi- und tricyclische Alkylgruppen umfasst sind. Typische Beispiele sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Eine (C₁-C_n)-Cycloalkylgruppe kann auch mit
 30 wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden

aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

10

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C₂-C_n)-Heterocycloalkyl eine cyclische Alkylgruppe mit 2 bis n Kohlenstoffatomen, wobei mono-, bi- und tricyclische Alkylgruppen umfasst sind, worin 1 oder 2 Kohlenstoffatome des Zyklus durch je ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S ersetzt sind. Eine (C₂-C_n)-Heterocycloalkylgruppe kann auch mit wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

Typische Beispiele sind 2- oder 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyll, 1-, 2-, 3- oder 4-Piperidinyll, 1-, 2-, oder 3-Morpholinyl, 1-, oder 2-Piperazinyl, 1-Caprolactyl.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C₆-C_n)-Aryl eine cyclische aromatische Gruppe mit 6 bis n Kohlenstoffatomen. Insbesondere zählen hierzu Verbindungen wie Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl-, Phenanthryl-, Biphenylreste oder an
5 das betreffende Molekül annelierte Systeme der vorbeschriebenen Art, wie z.B. Indenylsysteme. Eine (C₆-C_n)-Arylgruppe kann auch mit wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
10 Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-
15 C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C₃-C_n)-
20 Heteroaryl ein fünf-, sechs- oder siebengliedriges aromatisches Ringsystem aus 3 bis n C-Atomen, wobei 1 bis 3 Kohlenstoffatome des Ringsystems durch je ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S ersetzt sind. Als solche Heteroarylgruppen werden insbesondere
25 Gruppen angesehen, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 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. Eine (C₃-C_n)-Heteroarylgruppe kann auch mit wenigstens
30 einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-

Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -
 5 PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C₆-C_n)-
 10 Aralkyl eine Gruppe, die sowohl eine Alkyl- als auch eine Arylgruppe enthält und in Summe 6 bis n Kohlenstoffatome aufweist. Die Aralkylgruppe kann über jedes ihrer Kohlenstoffatome an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden sein. Eine (C₆-C_n)-Aralkylgruppe kann auch mit
 15 wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyloxy, -NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1} (wobei n eine ganze Zahl von 2
 20 bis 5 ist), NH(C₁-C₈)-Acyl, -N((C₁-C₈)-Acyl)₂, (C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Acyloxy, -SO₂-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO₂-(C₆-C₁₄)-Aryl, -SO-(C₁-C₈)-Alkyl, -SO-(C₆-C₁₄)-Aryl, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO(O-{C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO(O-{C₁-C₂₀}-Alkyl)(O-{C₆-C₁₄}-Aryl), -PO({C₁-C₂₀}-Alkyl)₂, -PO({C₆-C₁₄}-Aryl)₂, -PO({C₁-C₂₀}-
 25 Alkyl)({C₆-C₁₄}-Aryl).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C₁-C_n)-Alkyloxy definiert als lineare oder verzweigte (C₁-C_n)-Alkylgruppe mit 1 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese
 30 über ein Sauerstoffatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C_6-C_n) -Aryloxy definiert als (C_6-C_n) -Arylgruppe mit 6 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese über ein Sauerstoffatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C_6-C_n) -Aralkyloxy definiert als (C_6-C_n) -Aralkylgruppe mit 6 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese über ein Sauerstoffatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C_1-C_n) -Alkylthio definiert als lineare oder verzweigte (C_1-C_n) -Alkylgruppe mit 1 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese ein Schwefelatom enthält/über ein Schwefelatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C_6-C_n) -Arylthio definiert als (C_6-C_n) -Arylgruppe mit 6 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese ein Schwefelatom enthält/über ein Schwefelatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C_6-C_n) -Aralkylthio definiert als (C_6-C_n) -Aralkylgruppe mit 6 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese ein Schwefelatom enthält/über ein Schwefelatom an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C_1-C_n) -Acyl eine Gruppe mit der allgemeinen Struktur $R-(C=O)-$ mit insgesamt 1 bis n Kohlenstoffatomen, wobei R ausgewählt

wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C₁-C_{n-1})-Alkyl, (C₁-C_{n-1})-Alkenyl, (C₆-C_{n-1})-Aryl, (C₆-C_{n-1})-Heteroaryl und (C₂-C_{n-1})-Alkinyl.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet (C₁-C_n)-Acyloxy eine Gruppe mit der allgemeinen Struktur R'-(C=O)O- mit insgesamt 1 bis n Kohlenstoffatomen, wobei R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C₁-C_{n-1})-Alkyl, (C₁-C_{n-1})-Alkenyl, (C₆-C_{n-1})-Aryl, (C₆-C_{n-1})-Heteroaryl
10 und (C₂-C_{n-1})-Alkinyl.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C₂-C_n)-Alkenyl definiert als lineare oder verzweigte (C₂-C_n)-Alkylgruppe mit 2 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese
15 eine C-C-Doppelbindung aufweist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C₂-C_n)-Alkinyl definiert als lineare oder verzweigte (C₂-C_n)-Alkylgruppe mit 2 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese
20 eine C-C-Dreifachbindung aufweist.

Beispiele für Olefine, Alken-carbonsäuren oder deren Ester sind die folgenden Verbindungen in Abbildung 2.

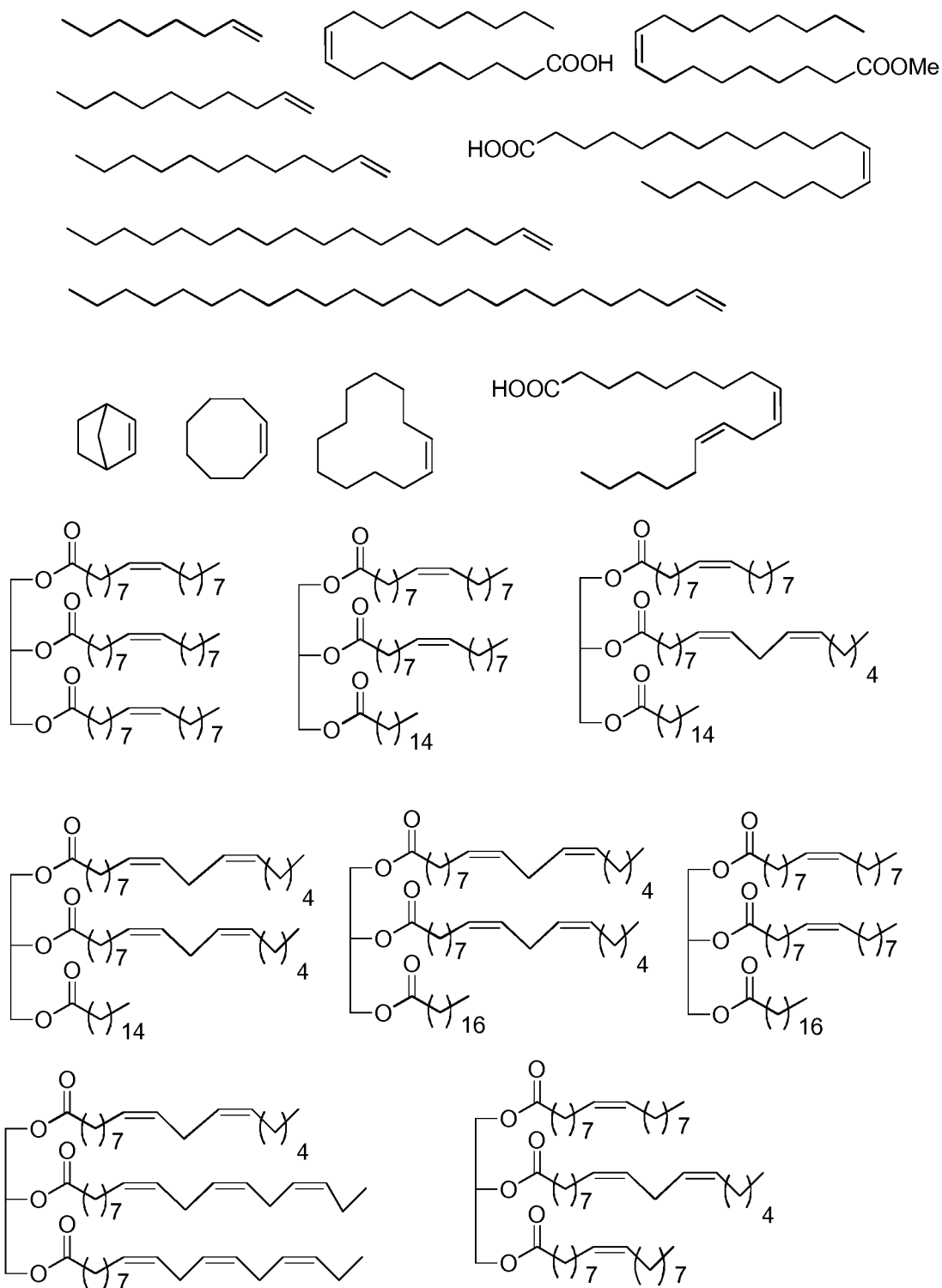


Abbildung 2: Beispiele für Olefine, Alkencarbonsäuren und Ester von Alkencarbonsäuren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Olefine oder Alkencarbonsäuren oder deren Ester lineare Olefine oder lineare Alkencarbonsäuren oder deren Ester, wobei die linearen Olefine vorzugsweise eine terminale C-C-
5 Doppelbindung aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform werden Olefine, Alkencarbonsäuren und deren Ester ausgewählt aus Gruppe 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Olefine,
10 Alkencarbonsäuren und deren Ester ausgewählt aus Gruppe 2.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden lineare Olefine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octen, Nonen, Decen, Dodecen, und Octadecen, und Alkencarbonsäuren werden ausgewählt aus der Gruppe
15 bestehend aus Erucasäure, Linolsäure und Ölsäure, und Ester der Alkencarbonsäuren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ölsäuremethylester, symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden der Erucasäure, Linolsäure und Ölsäure, sowie Tririzinoleat, Tripalmitat, und den
20 Triglyceriden aus Abbildung 2.

In einer überaus bevorzugten Ausführungsform werden Olefine, Alkencarbonsäuren und deren Ester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octen, Decen, Dodecen, Octadecen, Erucasäure, Linolsäure, Ölsäure und Ölsäuremethylester.
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die langkettigen Olefine oder langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Ester ein Gemisch von zwei oder mehr

langkettigen Olefinen, langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Estern.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Gemisch von zwei oder mehr langkettigen Olefinen,
5 langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Estern ein Pflanzenöl oder Pflanzenfett. Bevorzugt wird das Pflanzenöl oder Pflanzenfett ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Erdnussöl, Leinöl, Maiskeimöl,
10 Distelöl, Hanföl, Kürbiskernöl, Mohnöl, Nachtkerzenöl, Sesamöl, Traubenkernöl, Walnussöl, Haselnussöl, Weizenkeimöl, Aprikosenkernöl, Arganöl, Avocadoöl, Baumwollsaamenöl, Jojobaöl, Leindotteröl, Macadamiaöl, Mandelöl, Reisöl, Rizinusöl, Kakaobutter, Sheabutter,
15 Mangobutter, Algenöl, Senföl, Borretschöl, Borretschsaamenöl, Schwarzkümmelöl, Hagebuttenkernöl, Papayasamenöl, Sanddornöl, Sanddornkernöl, Brennesselsamenöl.

20

Typischerweise wird Wasserstoffperoxid als wässrige Mischung mit einem Gehalt von 1-60 Gew-% eingesetzt, derartige Lösungen sind auch kommerziell verfügbar. Bevorzugt wird eine Wasserstoffperoxidlösung mit einem
25 Gehalt von 20-40 Gew-% eingesetzt, besonders bevorzugt wird eine Wasserstoffperoxidlösung mit einem Gehalt von 25-35 Gew.-% eingesetzt.

Als Phosphorsäure kann ortho-, meta- oder poly-
30 Phosphorsäure mit einem Gehalt von 1 bis 100 Gew.-%

eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird ortho-Phosphorsäure mit einem Gehalt von 80-90 Gew.-% eingesetzt. Das Mol-Verhältnis von Wolframsäuresalz und Phosphorsäure liegt in einem Bereich von 1:1 bis 1:100.

5

Die Umsetzung kann in den aus dem Stand der Technik üblichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohole, organische Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder auch ohne
10 Lösungsmittel durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist es jedoch die Umsetzung in wässriger Lösung ohne organisches Lösungsmittel durchzuführen.

Bevorzugt wird die Umsetzung in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführt.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Fachmann jedes ihm bekannte Wolframsäuresalz einsetzen. Bevorzugt wird das Wolframsäuresalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumwolframat, Kaliumwolframat und Ammoniumwolframat. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von
20 Natriumwolframat.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Fachmann jeden ihm bekannten Phasentransferkatalysator (PTC) einsetzen. Bevorzugt wird der Phasentransferkatalysator ausgewählt aus
25 der Gruppe bestehend aus

Dimethyl(di-(C₁₄-C₁₈)-alkyl)ammoniumchlorid,
Methyl-tri-(C₈-C₁₀)-alkyl-ammoniumchlorid,
Benzyl-dimethyl-stearylammoniumchlorid,
Dimethyl-(C₁₂-C₁₆)-alkyl-benzylammonium-chlorid,

Distearyl-dimethylammonium-chlorid

(Coconut oil alkyl)bis(2-hydroxyethyl,ethoxylated)methylammonium-chlorid (= PEG-2-cocomonium-chlorid),

- 5 Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium dihydrogenphosphat,

Trihexyl-tetradecylphosphonium chlorid,

Trihexyl-tetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat,

- 10 N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat,

Di-(Oleyl-Carboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methylsulfat,

- 15 Di-(Palm-Carboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methylsulfat,

Bis(Soybean-amidoethyl)-polyethoxy-methylammonium-methylsulfat,

1-Methyl-2-nortallow-3-tallow-amidoethyl-imidazolinium-methylsulfat,

- 20 1-Ethyl-3-heptadecenyl-imidazolinium-methylsulfat,
1-Methyl-2-noroleyl-3-oleylalkyl-amidoethyl-imidazolinium-methylsulfat.

- 25 Der Phasentransferkatalysator wird besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium dihydrogenphosphat,

Dimethyl(di-(C₁₄-C₁₈)-alkyl)ammoniumchlorid,

- 30 N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat,

Methyl-tri-(C₈-C₁₀)-alkyl-ammoniumchlorid,

Trihexyl-tetradecylphosphonium chlorid,

Trihexyl-tetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat,

5 Benzyl-dimethyl-stearylammoniumchlorid,

(Coconut oil alkyl)bis(2-hydroxyethyl,ethoxylated)methylammonium-chlorid (= PEG-2-cocomonium-chlorid),

Dimethyl-(C₁₂-C₁₆)-alkyl-benzylammonium-chlorid.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als

Phasentransferkatalysator Hexadecyl-(2-

hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat, N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-

15 methylsulfat oder Methyl(tri-C₈-C₁₀-alkyl)ammoniumchlorid eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Wolframsäuresalz und Phosphorsäure in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:100

20 eingesetzt. Bevorzugt werden Wolframsäuresalz und

Phosphorsäure in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 10 und

besonders bevorzugt von 1 bis 2 eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Wolframsäuresalz und PTC in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:100

25 eingesetzt. Bevorzugt werden Wolframsäuresalz und PTC in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 10 und besonders bevorzugt von 1 bis 2 eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Wolframsäuresalz und Olefin bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis 1:10000 eingesetzt. Bevorzugt
5 werden Wolframsäuresalz und Olefin bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester in einem Mol-Verhältnis von 1:20 bis 1:1000 und besonders bevorzugt 1:50 bis 1:200 eingesetzt.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein
10 Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein
15 langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure

enthält, wobei Wolframsäuresalz und Phosphorsäure in einem
20 Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:100 eingesetzt werden, wobei Wolframsäuresalz und Phasentransferkatalysator in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:100 eingesetzt werden, und wobei Wolframsäuresalz und Olefin bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis
25 1:10000 eingesetzt werden.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäuren durch

Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch

- 5 mindestens ein langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure enthält, wobei Wolframsäuresalz und
- 10 Phosphorsäure in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:10 eingesetzt werden, wobei Wolframsäuresalz und Phasentransferkatalysator in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:10 eingesetzt werden, und wobei Wolframsäuresalz und Olefin bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester in einem Mol-
- 15 Verhältnis von 1:20 bis 1:1000 eingesetzt werden.

- Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäuren durch
- 20 Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

- Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr
- 25 Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure, wobei Wolframsäuresalz und Phosphorsäure in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:2 eingesetzt werden, wobei Wolframsäuresalz und Phasentransferkatalysator in einem Mol-Verhältnis von
- 30 1:1 bis 1:2 eingesetzt werden, und wobei Wolframsäuresalz

und Olefin bzw. Alkencarbonsäure in einem Mol-Verhältnis von 1:50 bis 1:200 eingesetzt werden.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein
5 Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein langkettiges
10 Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure
enthält, wobei eine Temperatur im Bereich von 70°C bis
15 100°C eingestellt wird.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein
Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäuren durch
Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder
20 deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein langkettiges
Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren
Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome
25 aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure
enthält, wobei eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 95°C
eingestellt wird.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure enthält, wobei das Mol-Verhältnis von Wolframsäuresalz zu Phosphorsäure zu Phasentransferkatalysator zu Olefin bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester 1:2:2:100 beträgt, das Wolframsäuresalz Na_2WO_4 ist und der Phasentransferkatalysator Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat, N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat oder Methyl(tri- C_8 - C_{10} -alkyl)ammoniumchlorid ist.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das Reaktionsgemisch mindestens ein langkettiges Olefin oder eine langkettige Alkencarbonsäure oder deren Ester, wobei langkettig sieben oder mehr

Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet, ein Wolframsäuresalz, einen Phasentransferkatalysator und Phosphorsäure

enthält, wobei das Mol-Verhältnis von Wolframsäuresalz zu Phosphorsäure zu Phasentransferkatalysator zu Olefin bzw.

- 5 Alkencarbonsäure oder deren Ester 1:2:2:100 beträgt, das Wolframsäuresalz Na_2WO_4 ist, der Phasentransferkatalysator Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat, N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat oder
- 10 Methyl(tri- C_8 - C_{10} -alkyl)ammoniumchlorid ist, und wobei 0.1 mol - 1 mol Na_2WO_4 eingesetzt werden.

- Die nachfolgende Tabelle zeigt die Reaktionsbedingungen für Olefine und Alkencarbonsäuren oder deren Ester der Gruppen
- 15 1 bis 3, der Begriff Reaktant bezeichnet dabei jeweils das Olefin oder die Alkencarbonsäure oder deren Ester.

- Die Gruppe 1 bezeichnet dabei Olefine und Alkencarbonsäuren oder deren Ester, die ausgewählt sind aus der Gruppe
- 20 bestehend aus Olefinen der allgemeinen Formeln (a)-(g), wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 ist und die Olefine eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen von mindestens 7 haben, Alkencarbonsäuren wie Ölsäure, Palmitoleinsäure, Linolsäure, α -Linolensäure, γ -
- 25 Linolensäure, Erucasäure, Cetoleinsäure, Undecylensäure, Icosensäure, Gadoleinsäure, Rizinolsäure, und Calendulasäure, sowie deren Estern und symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden und Mischungen wie Pflanzenöle und Pflanzenfette.

- Die Gruppe 2 bezeichnet dabei Olefine und Alkencarbonsäuren oder deren Ester, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Monoolefinen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen wie Norbornen, Cycloocten, Cyclononen, Cyclododecen, und acyclischen terminalen Olefinen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen wie Octen, Nonen, Decen, Dodecen, Octadecen, Alkencarbonsäuren wie Ölsäure, Palmitoleinsäure, Linolsäure, α -Linolensäure, γ -Linolensäure, Erucasäure, Cetoleinsäure, Undecylensäure, Icosensäure, Gadoleinsäure, Rizinolsäure, und Calendulasäure, sowie deren Estern und symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden und Mischungen wie Pflanzenöle und Pflanzenfette.
- Die Gruppe 3 bezeichnet dabei Olefine und Alkencarbonsäuren oder deren Ester, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Octen, Nonen, Decen, Dodecen, Octadecen, Erucasäure, Linolsäure, Ölsäure, Ölsäuremethylester, symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden der Erucasäure, Linolsäure und Ölsäure, sowie Tririzinoleat, Tripalmitat, den Triglyceriden aus Abbildung 2 und Mischungen wie Pflanzenöle und Pflanzenfette.

Tabelle: Reaktionsbedingungen

	Reaktant	Temperatur	Salz:PTC: Phosphorsäure:Reaktant	Salz:PTC	Salz:Phosphorsäure	Salz:Reaktant
1 [a]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
2 [a]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
3 [a]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
4 [a]	Gruppe 1	60°C-120°C	1:2:2:100			
5 [a]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
6 [a]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
7 [a]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
8 [a]	Gruppe 1	70°C-100°C	1:2:2:100			
9 [a]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000

10 [a]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
11 [a]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
12 [a]	Gruppe 1	80°C-95°C	1:2:2:100			
13 [a]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
14 [a]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
15 [a]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
16 [a]	Gruppe 2	60°C-120°C	1:2:2:100			
17 [a]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
18 [a]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
19 [a]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
20 [a]	Gruppe 2	70°C-100°C	1:2:2:100			

21 [a]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
22 [a]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
23 [a]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
24 [a]	Gruppe 2	80°C-95°C	1:2:2:100			
25 [a]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
26 [a]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
27 [a]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
28 [a]	Gruppe 3	60°C-120°C	1:2:2:100			
29 [a]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
30 [a]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
31 [a]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200

32 [a]	Gruppe 3	70°C-100°C	1:2:2:100				
33 [a]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000	
34 [a]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000	
35 [a]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200	
36 [a]	Gruppe 3	80°C-95°C	1:2:2:100				
37 [b]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000	
38 [b]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000	
39 [b]	Gruppe 1	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200	
40 [b]	Gruppe 1	60°C-120°C	1:2:2:100				
41 [b]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000	
42 [b]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000	

43	[b]	Gruppe 1	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
44	[b]	Gruppe 1	70°C-100°C	1:2:2:100			
45	[b]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
46	[b]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
47	[b]	Gruppe 1	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
48	[b]	Gruppe 1	80°C-95°C	1:2:2:100			
49	[b]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
50	[b]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
51	[b]	Gruppe 2	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
52	[b]	Gruppe 2	60°C-120°C	1:2:2:100			
53	[b]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000

54	[b]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
55	[b]	Gruppe 2	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
56	[b]	Gruppe 2	70°C-100°C	1:2:2:100			
57	[b]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
58	[b]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
59	[b]	Gruppe 2	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
60	[b]	Gruppe 2	80°C-95°C	1:2:2:100			
61	[b]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
62	[b]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
63	[b]	Gruppe 3	60°C-120°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
64	[b]	Gruppe 3	60°C-120°C	1:2:2:100			

65	[b]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
66	[b]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
67	[b]	Gruppe 3	70°C-100°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
68	[b]	Gruppe 3	70°C-100°C	1:2:2:100			
69	[b]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:100	1:1-1:100	1:10-1:10000
70	[b]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:10	1:1-1:10	1:20-1:1000
71	[b]	Gruppe 3	80°C-95°C		1:1-1:2	1:1-1:2	1:50-1:200
72	[b]	Gruppe 3	80°C-95°C	1:2:2:100			

[a] PTC = Hexadecyl(2-hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat, Salz = Natriumwolframat

[b] PTC = Methyl(tri-C₈-C₁₀-alkyl)ammoniumchlorid, Salz = Natriumwolframat

Ausführungsbeispiele

5 Allgemeine Versuchsbeschreibung A unter Verwendung des Katalysators $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PTC}$:

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (66 mg, 0.2 mmol), Orthophosphorsäure (85%, 27 μl , 0.4 mmol) und Phasentransferkatalysator (0.4 mmol)
10 werden mit 12 ml (120 mmol) wässriger 30 % Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten unter lebhaftem Rühren werden 20 mmol Olefin zugegeben und die Mischung bei 80-95°C gerührt. Nach 10 Stunden werden zusätzliche 6 ml (60 mmol) H_2O_2 und nach weiteren 10
15 Stunden 3 ml (30 mmol) H_2O_2 zugesetzt. Es wird weitere 5 Stunden gerührt.

Aufarbeitungsmethode A1: Die Reaktionslösung wird schließlich im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Das
20 ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Aufarbeitungsmethode A2: Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. 50 mg des Rohproduktes wird mit 200 μl Trimethylchlorsilan versetzt,
25 in 1 ml MeOH gelöst und bei 60°C 1 Stunde gerührt. Nach dem Abdampfen wird der Rückstand in 1 ml THF aufgenommen und mittels GC analysiert.

30 Vergleichsbeispiele 1-4: Oxidation von Cyclohexen nach allgemeine Versuchsbeschreibung A:

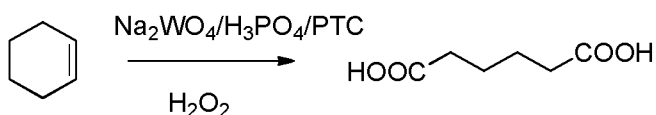
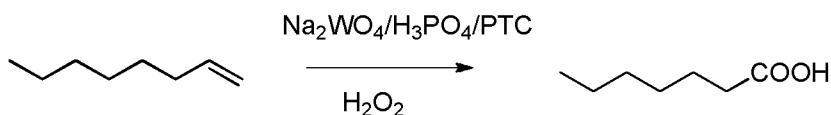


Tabelle 1: Ausbeuten an Adipinsäure (Aufarbeitungsmethode A1) in der Oxidation von Cyclohexen.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
V1	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium-dihydrogenphosphat	54
V2	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	55
V3	Dimethyl (di-C ₁₄ -C ₁₈ -alkyl) ammonium-chlorid	65
V4	N,N-Di (2-Tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methylammonium-methylsulfat	99

5 [a] Umsatz >99%.

10 Beispiele 1-7: Oxidation von Octen-1 nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A:



15 Tabelle 2: Ausbeuten an Heptansäure (Aufarbeitungsmethode A2) in der Oxidation von Octen-1.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
1	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium-dihydrogenphosphat	95
2	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	83

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
3	Trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	69
4	Benzyl dimethylstearyl ammonium-chlorid	84
5	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	90
6	Dimethyl (C ₁₂ -C ₁₆ -alkyl) benzyl ammonium-chlorid	72
7	N,N-Di (2-Tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methyl ammonium Methylsulfat	75

[a] Umsatz >99%.

Beispiele 8-12: Oxidation von Decen-1 nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A

5

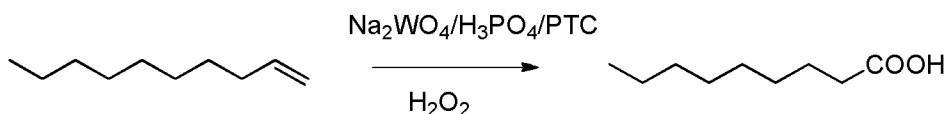
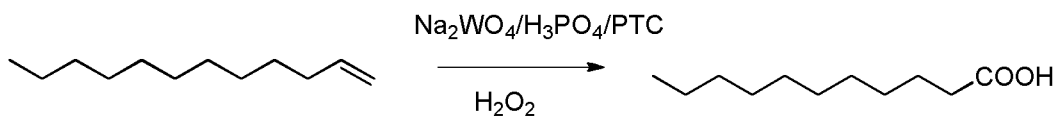


Tabelle 3: Ausbeuten an Pelargonsäure (Aufarbeitungsmethode A2) in der Oxidation von Decen-1.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
8	Hexadecyl (2-hydroxyethyl) dimethyl ammonium-dihydrogenphosphat	54
9	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	67
10	Trihexyltetradecylphosphonium-bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	70
11	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	61
12	N,N-Di (2-Tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methyl ammonium Methylsulfat	59

10 [a] Umsatz >99%.

Beispiele 13-14: Oxidation von Dodecen-1 nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A:



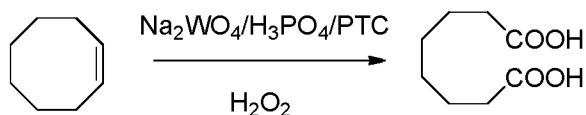
5

Tabelle 4: Ausbeuten an Undecansäure (Aufarbeitungsmethode A2) in der Oxidation von Dodecen-1.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
13	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	50
14	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	51

[a] Umsatz >99%.

10 Beispiele 15-19: Oxidation von Cycloocten nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A:



15 Tabelle 5: Ausbeuten an Korksäure (Aufarbeitungsmethode A1) in der Oxidation von Cycloocten.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
15	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium-dihydrogenphosphat	78
16	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	73
17	Trimethyldodecylammoniumchlorid	55
18	PEG-2 cocomonium-chlorid [61791-10-4]	52
19	N,N-Di (2-tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methylammonium-methyl-sulfat	90

[a] Umsatz >99%.

Beispiele 20-21: Oxidation von Ölsäure nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A:

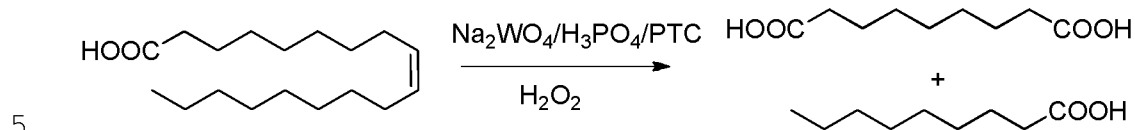


Tabelle 6: Ausbeuten an Azelainsäure und Pelargonsäure (Aufarbeitungsmethode A2) in der Oxidation von Ölsäure.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
20	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat	73
21	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammoniumchlorid	54

[a] Umsatz >99%.

10

Beispiele 22-23: Oxidation von Ölsäure-methylester nach allgemeiner Versuchsbeschreibung A:

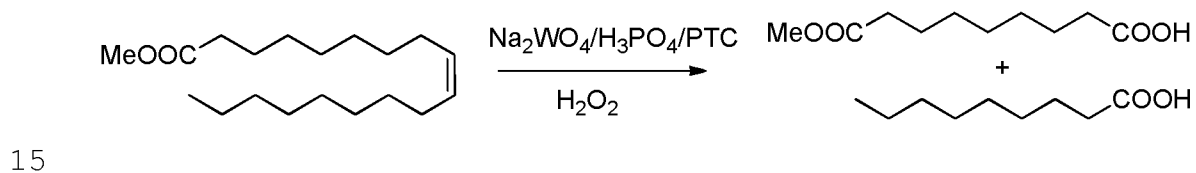


Tabelle 7: Ausbeuten an Azelainsäure-monomethylester und Pelargonsäure (Aufarbeitungsmethode A2) in der Oxidation von Ölsäure-methylester.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
22	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	21
23	Trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	30

[a] Umsatz >99%.

20

Allgemeine Versuchsbeschreibung B:

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (66 mg, 0.2 mmol), Orthophosphorsäure (85%, 27 μl , 0.4 mmol) und Phasentransferkatalysator (0.4 mmol) werden mit 6 ml (60 mmol) wässriger 30 % Wasserstoffperoxid
 5 Lösung versetzt. Nach 10 Minuten unter lebhaftem Rühren werden 10 mmol Olefin zugegeben und die Mischung bei 80-95°C gerührt. Nach 10 Stunden werden zusätzliche 3 ml (30 mmol) H_2O_2 und nach weiteren 10 Stunden 2 ml (20 mmol) H_2O_2 zugesetzt. Es wird noch 5 Stunden gerührt. Die
 10 Reaktionslösung wird schließlich im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

15

Beispiel 24: Oxidation von Octadecen-1 nach allgemeiner Versuchsbeschreibung B:

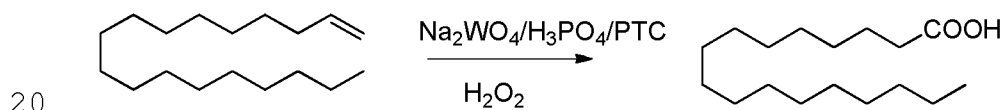


Tabelle 8: Ausbeuten an Heptadecansäure in der Oxidation von Octadecen-1.^a

Beispiel	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
24	Methyl (tri- C_8 - C_{10} -alkyl) ammonium-chlorid	53

[a] Umsatz >99%.

25

Beispiel 25: Oxidation von Cyclododecen nach allgemeiner Versuchsbeschreibung B:

30

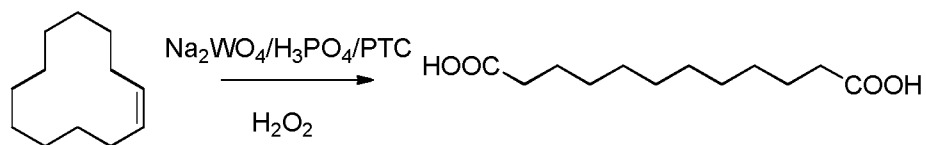


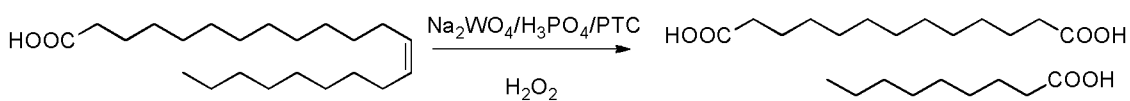
Tabelle 9: Ausbeuten an Dodecandisäure in der Oxidation von Cyclododecen.^a

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
25	N,N-Di (2-Tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methylammonium-methylsulfat	58

[a] Umsatz >99%.

5

Beispiele 26-33: Oxidation von Erucasäure nach allgemeiner Versuchsbeschreibung B:



10

Tabelle 10: Ausbeuten an Tridecandisäure in der Oxidation von Erucasäure.^a

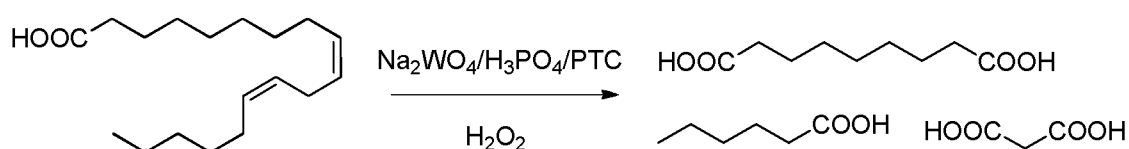
Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
26	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium-dihydrogenphosphat	71
27	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	65
28	Trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	69
29	Benzyl dimethylstearyl ammonium-chlorid	59
30	Dimethyl (C ₁₂ -C ₁₆ -alkyl)benzyl ammonium-chlorid	79
31	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	69
32	Dimethyl (C ₁₂ -C ₁₆ -alkyl)benzyl ammonium-chlorid	61

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
33	N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium Methylsulfat	82

[a] Umsatz >99%.

Beispiele 34-42: Oxidation von Linolsäure

5



Na₂WO₄·2H₂O (33 mg, 0.1 mmol), Orthophosphorsäure (85%, 14 µl, 0.2 mmol) und Phasentransferkatalysator (0.2 mmol) werden mit 6 ml (60 mmol) wässriger 30 % Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt, nach 10 Minuten unter lebhaftem Rühren werden 5 mmol Linolsäure zugegeben, und die Mischung wird bei 80-95°C gerührt. Nach 10 Stunden werden zusätzliche 3 ml (30 mmol) H₂O₂ und nach weiteren 10 Stunden noch 2 ml (20 mmol) H₂O₂ zugesetzt und anschließend 5 Stunden gerührt. Das Produkt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. 50 mg des Rohproduktes werden mit 200 µl Trimethylchlorsilan versetzt, in 1 ml MeOH gelöst und bei 60°C 1 Stunde gerührt, nach Abdampfen wird der Rückstand in 1ml THF aufgenommen und mittels GC analysiert.

Tabelle 11: Ausbeuten an Azelainsäure, Capronsäure und Malonsäure in der Oxidation von Linolsäure.^a

25

Beispiele	Phasentransferkatalysator	Ausbeute
34	Hexadecyl (2-hydroxyethyl)dimethylammonium-dihydrogenphosphat	58
35	Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid	62
36	Trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat	59
37	Benzyl dimethylstearyl ammonium-chlorid	60
38	Trimethyldodecyl ammoniumchlorid	67
39	Dimethyl (C ₁₂ -C ₁₆ -alkyl)benzyl ammonium-chlorid	66
40	Methyl (tri-C ₈ -C ₁₀ -alkyl) ammonium-chlorid	68
41	Dimethyl (C ₁₂ -C ₁₆ -alkyl)benzyl ammonium-chlorid	66
42	N,N-Di (2-Tallowamidoethyl) -N- (2-hydroxyethyl) -N-methyl ammonium Methylsulfat	62

[a] Umsatz >99%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkancarbonsäuren durch
Umsetzung von langkettigen Olefinen, Alkencarbonsäuren
5 oder deren Ester umfassend die folgenden Schritte:

– Umsetzen eines Reaktionsgemisches mit
Wasserstoffperoxid bei 60°C-120°C, wobei das
Reaktionsgemisch

10 a) mindestens ein langkettiges Olefin oder
eine langkettige Alkencarbonsäure oder
deren Ester, wobei langkettig sieben oder
mehr Kohlenstoffatome aufweisend bedeutet,

b) ein Wolframsäuresalz,

c) einen Phasentransferkatalysator und

15 d) Phosphorsäure

enthält.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei Olefine ausgewählt
werden aus Verbindungen der Formeln (a)-(g) und n eine
20 ganze Zahl zwischen 1 und 30 ist und die Olefine eine
Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen von mindestens 7
haben.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei
25 die Olefine, Alkencarbonsäuren oder deren Ester eine
oder mehrere C-C-Doppelbindungen enthalten.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, wobei die Olefine, Alkencarbonsäuren oder deren Ester lineare Olefine oder lineare Alkencarbonsäuren oder deren Ester sind.

5

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die linearen Olefine eine terminale C-C-Doppelbindung aufweisen.

10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, wobei Olefine ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Octen, Nonen, Decen, Dodecen, und Octadecen, und Alkencarbonsäuren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Erucasäure, Linolsäure und Ölsäure, und Ester der Alkencarbonsäuren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Ölsäuremethylester, symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden der Erucasäure, Linolsäure und Ölsäure, sowie Tririzinoleat, Tripalmitat und den Triglyceriden aus Abbildung 2.

20 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-5, wobei das Reaktionsgemisch

a) ein Gemisch aus zwei oder mehr langkettigen Olefinen bzw. langkettigen Alkencarbonsäuren oder deren Estern,

25 b) ein Wolframsäuresalz,

c) einen Phasentransferkatalysator und

d) Phosphorsäure

enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Reaktionsgemisch

a) ein Pflanzenöl oder Pflanzenfett,

5 b) ein Wolframsäuresalz,

c) einen Phasentransferkatalysator und

d) Phosphorsäure

enthält.

10 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-8, wobei das
Wolframsäuresalz ausgewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus Natriumwolframat, Kaliumwolframat und
Ammoniumwolframat.

15 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das
Wolframsäuresalz Natriumwolframat ist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-10, wobei der
Phasentransferkatalysator ausgewählt wird aus der Gruppe
20 bestehend aus

Dimethyl (di-(C₁₄-C₁₈)-alkyl) ammoniumchlorid,

Methyl-tri-(C₈-C₁₀)-alkyl-ammoniumchlorid,

Benzyl-dimethyl-stearylammoniumchlorid,

25 Dimethyl-(C₁₂-C₁₆)-alkyl-benzylammonium-chlorid,

Distearyl-dimethylammonium-chlorid

- (Coconut oil alkyl)bis(2-hydroxyethyl,ethoxylated)methylammonium-chlorid (= PEG-2-cocomonium-chlorid),
- 5 Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium dihydrogenphosphat,
- Trihexyl-tetradecylphosphonium chlorid,
- Trihexyl-tetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat,
- 10 N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat,
- Di-(Oleyl-Carboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methylsulfat,
- Di-(Palm-Carboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methylsulfat,
- 15 Bis(Soybean-amidoethyl)-polyethoxy-methylammonium-methylsulfat,
- 1-Methyl-2-nortallow-3-tallow-amidoethyl-imidazolinium-methylsulfat,
- 1-Ethyl-3-heptadecenyl-imidazolinium-methylsulfat,
- 20 1-Methyl-2-noroleyl-3-oleylalkyl-amidoethyl-imidazolinium-methylsulfat.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der
- 25 Phasentransferkatalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Hexadecyl-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium Dihydrogenphosphat, N,N-Di(2-Tallowamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium-methylsulfat und Methyl(tri-C₈-C₁₀-
- 30 alkyl)ammoniumchlorid.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-12, wobei eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 120°C eingestellt wird, wobei Wolframsäuresalz und

Phosphorsäure in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis
1:100 eingesetzt werden, wobei Wolframsäuresalz und
Phasentransferkatalysator in einem Mol-Verhältnis von
1:1 bis 1:100 und wobei Wolframsäuresalz und Olefin
5 bzw. Alkencarbonsäure oder deren Ester in einem Mol-
Verhältnis von 1:10 bis 1:10000 eingesetzt wird.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-13, wobei
die Umsetzung in wässriger Lösung ohne organisches
10 Lösungsmittel durchgeführt wird.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-14, wobei
die Umsetzung in einem Reaktionsschritt ohne
Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführt wird.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/069027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C67/333 C07B41/08 C07C51/285 C07C51/31 C11C3/00 C07C55/18 C07C55/21 C07C55/08 C07C55/02 C07C69/48 ADD. 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) C07C C07B C11C 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;"> WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27 June 2013 (2013-06-27) page 6, line 1 - line 27 ----- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;"> WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27 June 2013 (2013-06-27) the whole document ----- -/-- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27 June 2013 (2013-06-27) page 6, line 1 - line 27 -----	1-15	A	WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27 June 2013 (2013-06-27) the whole document ----- -/--	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27 June 2013 (2013-06-27) page 6, line 1 - line 27 -----	1-15									
A	WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27 June 2013 (2013-06-27) 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 application or patent 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 1 December 2014	Date of mailing of the international search report 09/12/2014										
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 Österle, Carmen										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/069027

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TATIANA B KHLEBNIKOVA ET AL: "Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acid esters containing additional functional groups", REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, DORDRECHT, NL, vol. 98, no. 1, 3 September 2009 (2009-09-03), pages 9-17, XP019753101, ISSN: 1588-2837, DOI: 10.1007/S11144-009-0054-9 pages 15-16 -----	1-15
A	JIANG H ET AL: "Clean Synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene in the absence of phase transfer agents", REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 75, no. 2, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 315-321, XP002533469, ISSN: 0133-1736, DOI: 10.1023/A:1015207214720 the whole document -----	1-15
A	NOYORI R ET AL: "Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide", CHEMICAL COMMUNICATIONS > CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM; [6015D], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, no. 16, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 1977-1986, XP002533471, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/B303160H page 1982 - page 1983 -----	1-15
A	JP H08 27136 A (R. NOYORI, K. SATO, M. OGAWA) 21 March 1996 (1996-03-21) cited in the application the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/069027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013092353 A1	27-06-2013	CN 103998410 A	20-08-2014
		EP 2776385 A1	17-09-2014
		KR 20140103285 A	26-08-2014
		WO 2013092353 A1	27-06-2013
WO 2013093366 A1	27-06-2013	EP 2794543 A1	29-10-2014
		FR 2984887 A1	28-06-2013
		WO 2013093366 A1	27-06-2013
JP H0827136 A	21-03-1996	JP 3662038 B2	22-06-2005
		JP H0827136 A	30-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/069027

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C67/333 C07B41/08 C07C51/285 C07C51/31 C11C3/00 C07C55/18 C07C55/21 C07C55/08 C07C55/02 C07C69/48 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC											
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C07B C11C 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, WPI Data											
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 27 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) das ganze Dokument ----- -/--</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 27 -----	1-15	A	WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) das ganze Dokument ----- -/--	1-15
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.									
X	WO 2013/092353 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 27 -----	1-15									
A	WO 2013/093366 A1 (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist											
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Dezember 2014		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/12/2014									
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 Österle, Carmen									

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	TATIANA B KHLEBNIKOVA ET AL: "Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acid esters containing additional functional groups", REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, DORDRECHT, NL, Bd. 98, Nr. 1, 3. September 2009 (2009-09-03), Seiten 9-17, XP019753101, ISSN: 1588-2837, DOI: 10.1007/S11144-009-0054-9 Seiten 15-16 -----	1-15
A	JIANG H ET AL: "Clean Synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene in the absence of phase transfer agents", REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 75, Nr. 2, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 315-321, XP002533469, ISSN: 0133-1736, DOI: 10.1023/A:1015207214720 das ganze Dokument -----	1-15
A	NOYORI R ET AL: "Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide", CHEMICAL COMMUNICATIONS > CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM; [6015D], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, Nr. 16, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 1977-1986, XP002533471, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/B303160H Seite 1982 - Seite 1983 -----	1-15
A	JP H08 27136 A (R. NOYORI, K. SATO, M. OGAWA) 21. März 1996 (1996-03-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/069027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2013092353	A1	27-06-2013	CN	103998410	A		20-08-2014	
			EP	2776385	A1		17-09-2014	
			KR	20140103285	A		26-08-2014	
			WO	2013092353	A1		27-06-2013	

WO 2013093366	A1	27-06-2013	EP	2794543	A1		29-10-2014	
			FR	2984887	A1		28-06-2013	
			WO	2013093366	A1		27-06-2013	

JP H0827136	A	21-03-1996	JP	3662038	B2		22-06-2005	
			JP	H0827136	A		30-01-1996	
