PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation [7]: C07C 45/67, 49/203	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/14046** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06447

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1999 (02.09.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 40 746.7 7. September 1998 (07.09.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: JAEDICKE, Hagen [DE/DE]; Anglerstrasse 38, D–67069 Ludwigshafen (DE). JOHN, Michael [DE/DE]; Maulbeerweg 12, D–67245 Lambsheim (DE).

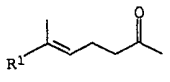
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

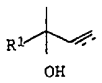
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING γ,δ–UNSATURATED KETONES BY CARROLL–REACTION

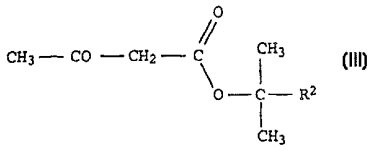
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG γ, δ–UNGESÄTTIGTER KETONE DURCH CARROLL–REAKTION



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing γ,δ–unsaturated ketones of general formula (I) by reacting an acetoacetic alkyl ester with an allyl alcohol or a propargyl alcohol of general formula (II) in which R^1 can represent H or a saturated or unsaturated, branched hydrocarbon radical which is optionally substituted by methoxy groups and which has 1 to 33 C–atoms, and the dashed line can represent another bond between the C–atoms carrying the same. The reaction is carried out at temperatures ranging from 150 to 220 °C in an optionally modified Carroll reaction, in the presence of an aluminum catalyst, and by distilling off the alkanol formed during the reaction. The inventive method is characterized in that an acetoacetic ester of general formula (III) is used as an acetoacetic alkyl ester in which R^2 represents an alkyl group with 1 to 4 C–atoms.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von γ,δ–ungesättigten Ketonen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzen eines Allylalkohols oder eines Propargylalkohols der allgemeinen Formel (II), in der R^1 für H oder einen gesättigten oder ungesättigten verzweigten, ggf. durch Methoxygruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 33 C–Atomen steht und die gepunktete Linie für eine weitere Bindung zwischen den sie tragenden C–Atomen stehen kann, mit einem Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 150 bis 220 °C in einer gegebenenfalls modifizierten Carroll–Reaktion in Gegenwart von einem Aluminiumkatalysator und unter Abdestillieren des sich bildenden Alkanols, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Acetessigsäurealkylester einen Acetessigsäureester der allgemeinen Formel (III), in der R^2 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C–Atomen steht, verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

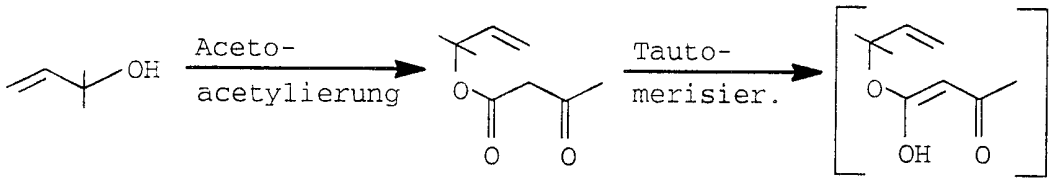
AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

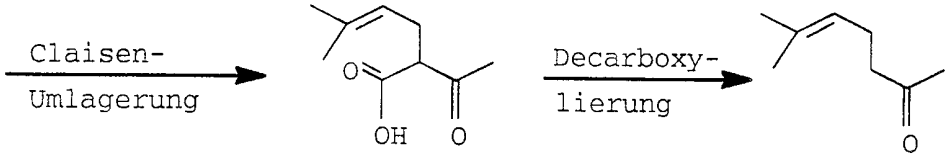
Verfahren zur Herstellung γ,δ-ungesättigter Ketone durch Carroll-Reaktion

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung γ,δ-ungesättigter Ketone, insbesondere von Methylheptenon, Geranylaceton und Farnesylaceton oder deren Dihydroderivate oder Geranylgeranylaceton durch eine Carroll-Reaktion in Gegenwart von Aluminiumkatalysatoren.

Unter einer Carroll-Reaktion versteht man die Kettenverlängerung eines Allyl- oder Propargylalkohols mit Acetessigestern oder Diketen unter Bildung von γ,δ-ungesättigten Ketonen. Sie kann beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema verlaufen:





Im Schlüsselschritt lagert also der aus dem Allyl- oder Propargylalkohol und dem Acetoessigsäureester oder Diketen primär gebildete neue Acetoessigester des ungesättigten Alkohols in einer Claisenumlagerung zur β-Ketosäure um, die dann spontan decarboxyliert. Erste Untersuchungen über Carroll-Reaktionen sind im J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 1992 - 1998 beschrieben.

Seit dem Beginn der 50er Jahre wird diese Reaktion vielfältig bei der Herstellung von Terpenen angewendet. Beispielsweise werden die als essentielle Vorprodukte für Vitamin A und Vitamin E benötigten Terpene 2-Methyl-2-hepten-6-on, 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on (Geranylaceton) und 6,10,14-Trimethyl-5,9,13-pentadecatrien-2-on (Farnesylaceton), durch Carroll-Reaktion in industriellem Maßstab hergestellt.

So sind beispielsweise aus GB 695 313 Carroll-Reaktionen in der Gasphase bei 300 bis 600°C unter Verwendung von Allyl- oder Crotylacetoacetat bekannt.

Aus US 2,628,250 ist die Herstellung von 2-Methyl-2-hepten-6-on aus 2-Methyl-3-buten-2-ol und Diketen bekannt.

Aus US 2,660,608 ist die Herstellung von Tetrahydrofarnesylaceton aus Tetrahydronerolidol und Diketen bekannt.

Als Katalysatoren für Carroll-Reaktionen wurden gemäß dem Verfahren von US 2 795 617 Aluminiumalkoholate, insbesondere das Aluminiumisopropylat der Formel $Al(O\text{-}CH(CH_3)_2)_3$ in Mengen von 0,8 bis 2,5 Mol-% bezogen auf den als Ausgangsmaterial eingesetzten Alkohol, verwendet.

Gemäß dem Verfahren der GB 886 353 wurden für Carroll-Reaktionen Aluminiumkomplexe mit Acetylaceton oder Acetessigestern, wie das Aluminium-tri-(acetylacetonat), Aluminium-tri-(methylacetoacetat) oder Aluminium-tri-(ethylacetoacetat) als Katalysatoren eingesetzt.

Bei den bisher bekannten Carroll-Reaktionen eines Acetessigsäureesters mit einem tertiären Vinylcarbinol oder Propargylalkohol wurde in der Regel als Acetessigsäurealkylester der -methylester oder der -ethylester eingesetzt. Der bei der Acetoacetylierung des ungesättigten Alkohols abgespaltene niedrig siedende primäre Alkohol (Methanol bzw. Ethanol) wurde während der Umsetzung zusammen mit dem bei der Decarboxylierung gebildeten Kohlendioxid abdestilliert.

Die bei der Carroll-Reaktion mit Acetessigsäuremethyl- oder ethylester erzielten Ausbeuten sind für die Anwendung in industriellem Maßstab noch nicht voll befriedigend. Das liegt zum einen an den nötigen relativ langen Reaktionszeiten und zum anderen daran, daß unter den Reaktionsbedingungen die gebildeten ungesättigten Ketone in geringem Maße in schwer abtrennbare Alkohole hydriert werden, wodurch die Ausbeuten verschlechtert werden.

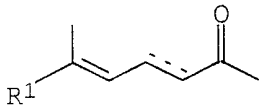
Es war daher die Aufgabe der Erfindung, die Reaktionszeiten für die Herstellung von γ,δ-ungesättigten Ketonen durch Umsetzung von Allyl- oder Propargylalkoholen mit Acetessigestern in einer Aluminiumkatalysierten Carroll-Reaktion zu verkürzen, und damit die Möglichkeit einer kontinuierlichen Verfahrensführung zu verbessern. Außerdem war es die Aufgabe der Erfindung, die Ausbeuten noch zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bei Verwendung von Acetessigsäureestern von tertiären Alkoholen, wie tert.-Butanol, tert.-Pentylalkohol (2-Methyl-butan-2-ol) oder Dimethylpropylcar-

binol (2-Methyl-pentan-2-ol) anstelle von Acetessigsäuremethylester (AME) oder Acetessigsäureethylester die Carroll-Reaktionen zu γ,δ-ungesättigten Ketonen schneller und mit höheren Ausbeuten, das heißt unter Bildung von weniger Nebenprodukten verlaufen. Diese Verbesserungen sind besonders wichtig, wenn man einen höheren und damit wertvolleren ungesättigten Alkohol als Ausgangsverbindung verwendet. Dies gilt beispielsweise für die Verwendung von 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol (Linalool), 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol (Nerolidol), 3,7,10-Trimethyl-1,6-dodecadien-3-ol (Dihydrolinalool) und besonders für E,E-9,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14-hexatetraen-3-ol (E,E-Geranyllinalool).

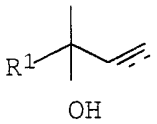
Es war zwar aus EP 376 859 B1 schon bekannt, daß man bei der Acetoacetylierung von Nucleophilen, wie Alkanolen, Alkylaminen oder Alkylthiolen, mit Acetessigsäureestern oder deren Derivaten auch gute Ausbeuten erzielen kann, wenn man als Acetessigsäureester Ester von tertiären Alkoholen, wie tert.-Butanol oder tert.-Amylalkohol verwendet, doch geht es hierbei nicht um Carroll-Reaktionen, sondern um die Funktionalisierung durch Acetoacetylierung von niedermolekularen oder polymeren Nucleophilen, die letztlich als Überzugsmittel (Coatings) für eine Verbesserung der Färbetechnik Verwendung finden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von γ,δ-ungesättigten Ketonen der allgemeinen Formel I



(I)

durch Umsetzen eines Allylalkohols oder eines Propargylalkohols der allgemeinen Formel II

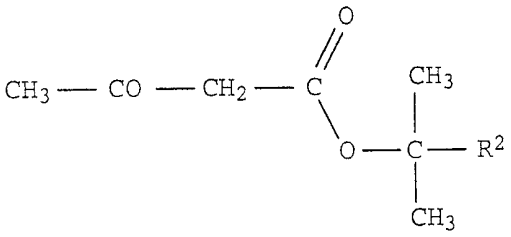


(II) ,

in der R^1 für H oder einen gesättigten oder ungesättigten verzweigten, ggf. durch Methoxygruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 33 C-Atomen steht und die gepunktete Linie für eine weitere Bindung zwischen den sie tragenden C-Atomen stehen kann,

mit einem Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 150 bis 220°C in einer gegebenenfalls modifizierten Carroll-Reaktion in Gegenwart von einem Aluminiumkatalysator und unter Abdestillieren des sich bildenden Alkanols, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

man als Acetessigsäurealkylester einen Acetessigsäureester der allgemeinen Formel III

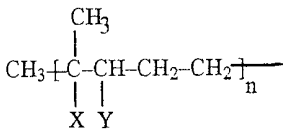


(III),

in der R^2 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, verwendet.

Überraschenderweise können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens die höheren γ,δ-ungesättigten Ketone auf einfache Weise und in - für Prozesse im industriellen Maßstab besonders erstrebenswerter - kontinuierlicher Verfahrensführung in Ausbeuten von 92 bis 96 % der Theorie erhalten werden, auch dann, wenn kein Überschuß oder ein nur geringer Überschuß eines der Reaktionskomponenten eingesetzt wird. Weiterhin ist es ein großer Vorteil, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren die Raumzeitausbeuten der bisher bekannten Verfahren gesteigert werden können.

Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel (II), in der R^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV



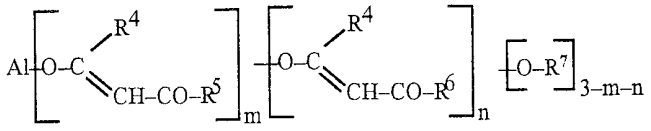
(IV),

in der n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und x und y entweder beide für H stehen, oder x für Methoxy und y für H steht oder aber x und y zusammen für eine zusätzliche Bindung zwischen den x und y tragenden C-Atomen stehen, wie beispielsweise 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol (Linalool), 3,7-Dimethyl-1-octen-3-ol, 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol (Nerolidol), 3,7,11-Trimethyl-1-dodecen-3-ol, 3,7,11-Trimethyl-1,6-dodecadien-3-ol (Dihydronerolidol) und 3,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14-(E,E)hexadecatetraen-3-ol (E,E-Geranyllinalool).

Die Verwendung von Acetessigsäure-tert.-butylester oder tert.-Amylester bringt den Vorteil einer schnelleren Umsetzung und die Vermeidung von Nebenprodukten mit sich. Die Einsatzmengen der

Reaktanten wählt man mit Vorteil so, daß sich ein Molverhältnis von Alkohol der Formel II zu Acetessigsäurealkylester der Formel III zwischen 0,8 und 1,2, vorzugsweise von 0,95 bis 1,10 ergibt.

Als organische Aluminiumverbindungen kommen für das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen Verbindungen der allgemeinen Formel V



(V),

in der R^4 verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen bedeutet, R^5 und R^6 verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise eine Methyl- oder eine 2-Butyl-gruppe bedeuten, R^7 für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und m sowie n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeuten können, wobei $n+m \leq 3$ ist, sowie Aluminiumtriaryloxylate in Betracht. Besonders bevorzugt werden flüssige Aluminiumverbindungen, insbesondere Aluminiumverbindungen, bei denen R^5 ein Methylrest, R^6 ein Butylrest und die Summe aus $n+m = 3$ und das Verhältnis $n/m > 0,3$ ist.

Bei den erstgenannten Katalysatoren handelt es sich also um niedere Aluminiumtrialkoholate wie Aluminiumtrimethylat, -triethylat, -triisopropylat, -tri-sek.-butylat sowie um Verbindungen, die bei der Umsetzung der genannten Aluminiumtrialkoholate mit stöchiometrischen Mengen von Acetylacetonat, Alkylacetoacetat oder Alkylmalonat unter Alkoholabspaltung und Umesterung gebildet werden. Genannt seien beispielsweise Aluminium-triacetoacetat, Aluminium-triacetylacetonat, Aluminium-monoacetoacetat-diethylat, Aluminium-monoacetoacetat-diisopropylat, Aluminium-diacetoacetat-monoisopropylat.

Bevorzugt verwendet man die Aluminiumtrialkoholate, insbesondere das Aluminiumtriisopropylat sowie das Aluminium-tri-sek.-butylat. Ganz besonders bevorzugt verwendet man gemischte Aluminiumtriacetoacetate, die man durch Umsetzung von Aluminium-sek.-butylat oder Aluminiumtriisopropylat mit Acetessigsäuremethylester unter Abspaltung von 2-Butanol bzw. iso-Propanol und Umesterung der Methoxygruppen mit dem freigesetzten 2-Butanol oder iso-Propanol erhält, wobei der Umesterungsgrad über 30 % betragen soll.

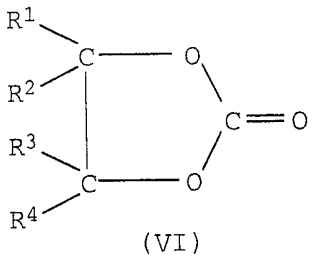
Als Aluminiumtriaryloxylate bezeichnen wir die Aluminiumsalze von aromatischen Hydroxyverbindungen wie Aluminiumtriphenolat, Aluminiumtrikresolate, Aluminiumtrixylenolate, Aluminiumtri-

naphtholate, deren Arylreste auch durch niedere Alkyl- oder Alkyloxygruppen, d.h. Alkyl- oder Alkyloxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxygruppen oder Phenyl substituiert sein können. Mit besonderem Vorteil verwendet man hiervon das relativ leicht zugängliche Aluminiumtriphenolat.

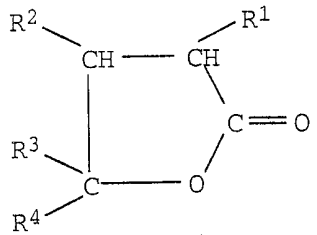
Es ist von Vorteil, flüssige Katalysatoren oder Lösungen von festen Katalysatoren zu verwenden und diese in flüssiger Form in das Reaktionsgefäß einzuspeisen. So können zum Beispiel Aluminiumtrialkoholate in Acetessigsäurealkylester oder einer Mischung aus Acetessigsäurealkylester und einem Alkohol der allgemeinen Formel II gelöst verwendet werden.

Die Menge der Aluminiumverbindung wird allgemein so bemessen, daß ihre Konzentration im Reaktionsgemisch 0,05 Gew.-% Al nicht unterschreitet und zu Beginn der Reaktion 6 Gew.-% Al nicht überschreitet. Bezogen auf umzusetzenden Acetessigsäurealkylester werden im allgemeinen 0,5 bis 5 mol-% an der Aluminiumverbindung benötigt. Für das bevorzugt verwendete Aluminiumtriisopropylat und das oben beschriebene gemischte, aus Aluminium-sek.-butylat und Acetessigsäuremethylester hergestellte Aluminiumtriacetoacetat werden z.B. Mengen von etwa 1 bis 3 mol-% bezogen auf den umzusetzenden Acetessigsäurealkylester eingesetzt.

Bei Einsatz von Allylalkoholen der Formel II mit einem Siedepunkt unterhalb von 120°C, wie dem 2-Methyl-3-buten-2-ol ist es besonders vorteilhaft, wenn man die Carroll-Reaktion in einem cyclischen Carbonat der allgemeinen Formel VI oder einem γ-Lacton der allgemeinen Formel VII



(VI)



(VII),

in denen die Reste R^1, R^2 und R^3 für H, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise für H oder Methyl stehen und R^4 für H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl oder Methoxymethyl, vorzugsweise für H oder Methyl, steht, als Lösungsmittel durchführt.

Als cyclische 5-Ring-Carbonate der allgemeinen Formel VI kommen neben den gebräuchlichen Alkylencarbonaten, wie Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat, Isobutylencarbonat und 1,2-Butylen-carbonat, d.h. Carbonaten der allgemeinen Formel VI, in der R^1 bis R^4

für H oder Methyl stehen, bzw. R^1 bis R^3 für H oder Methyl und R^4 Ethyl bedeutet, auch solche in Betracht, in denen R^1 bis R^3 zusätzlich für Ethyl stehen kann und R^4 für H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl oder Methoxymethyl steht.

Die verwendeten cyclischen Carbonate sind durch Umsetzen der entsprechenden Alkylenoxide mit CO_2 auch großtechnisch äußerst preiswert herstellbar. Sie weisen im allgemeinen so hohe Siedepunkte auf, daß man unter Normaldruck problemlos Temperaturen von 170°C erreichen kann.

Als besonders geeignete 5-Ring-Lactone der allgemeinen Formel VII seien γ-Butyrolacton und 3-Methyl-γ-butyrolacton, insbesondere γ-Butyrolacton genannt.

Auch die erfindungsgemäß verwendeten γ-Butyrolactone der allgemeinen Formel VII sind großtechnisch vorteilhaft durch Dehydrierung der entsprechenden Butandiole herstellbar.

Das bei der Reaktions gebildete Alkanol greift die cyclischen Carbonate oder Lactone unter den Reaktionsbedingungen überraschenderweise so wenig an, daß beispielsweise bei der Verwendung von Propylencarbonat das Lösungsmittel für bis zu 10 Reaktionszyklen ohne jegliche Aufreinigung wieder verwendet werden kann (vgl. Vergleichsbeispiel 1b). Das nach der Isolierung des γ,δ-ungesättigten Ketons abgetrennte cyclische Carbonat oder Lacton kann ohne Ergänzung des Katalysators in neue Reaktionszyklen eingespeist werden. Reste von nicht umgesetztem Acetoacetat bleiben dabei im Lösungsmittel und gehen nicht verloren.

Die 5-Ring-Carbonate und 5-Ring-Lactone verwendet man im allgemeinen in Mengen von 50 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 100 bis 500 Gew.-%, bezogen auf gebildetes γ,δ-ungesättigtes Keton.

Bei Verwendung von Alkoholen der Formel II, die einen Siedepunkt oberhalb von 140°C haben, kann die Carroll-Reaktion mit Vorteil auch ohne Zusatz wesentlicher Mengen eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Dies bringt Vorteile bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit sich.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden. Zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man mit Vorteil so vor, daß man die Ausgangsverbindungen und den Katalysator in ein mit einem Wärmebad versehenes Reaktionsgefäß mit aufgesetzter Kondensationsvorrichtung für den freiwerdenden Alkohol und zum Austrag des

gebildeten Kohlendioxids pumpt und das Reaktionsprodukt mit Hilfe eines Überlaufs gewinnt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die begehrten γ,δ-ungesättigten Ketone der allgemeinen Formel I auf einfache Weise mit überraschend hohen Ausbeuten erhalten werden. Die aus dem Acetessigsäureester freiwerdenden tertiären Alkohole können nahezu vollständig zurückgewonnen werden.

Beispiele

Beispiel 1a

Carroll-Reaktion von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit Acetessigsäure-tert.-butylester in Propylencarbonat bei 180°C

Zu einer Mischung aus 50 ml (45 g) 1,2-Propylencarbonat und 2,8 g eines separat (gemäß GB 886 353) hergestellten Aluminium-tri-methylacetoacetat-Katalysators wurden bei 170°C innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 25,7 g eines 92%igen 2-Methyl-3-buten-2-ols und 39,8 g Acetessigsäure-tert.-butylester zugetropft. Während des Zutropfens entwickelten sich lebhaft CO_2 und Leichtsieder, die laufend abdestilliert wurden (Kp = 80-85°C). Nach Ende des Zutropfens rührte man noch 10 Minuten (min) bis zum Ende der Gasentwicklung weiter und kühlte dann ab. Man destillierte anschließend bei ca. 100 mbar einen Vorlauf von 2,5 g und 30,9 g einer Hauptfraktion bestehend aus 96 - 98%igem 2-Methyl-2-hepten-6-on ab. Die Ausbeute (mit der im Destillationssumpf verbleibenden Menge) betrug 92 % der Theorie.

Beispiel 1b (Vergleichsbeispiel)

Umsetzung von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit Acetessigsäuremethylester in 1,2-Propylencarbonat

a) Zu einer Mischung aus 45 g 1,2-Propylencarbonat und 2,8 g eines separat (gemäß GB 886 353) hergestellten Aluminium-trimethylacetoacetat-Katalysators wurde innerhalb von 2 Stunden (h) unter Rühren bei 180°C eine Mischung aus 29,03 g (0,25 mol) Acetessigsäuremethylester (AME; Reinheit 98 %) und 23,68 g (0,275 mol) 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBE; Reinheit 94 %) gepumpt. Während dieser Zeit gaste CO_2 aus und destillierten 8 g Leichtsieder ab, die zu etwa 2/3 aus Methanol und etwa 1/3 aus unumgesetztem 2-Methyl-3-buten-2-ol bestanden. Anschließend wurde noch 30 Minuten (min) bei 180°C gerührt, dann abgekühlt und aus dem Reaktionsgemisch bei einem vermin-

derten Druck von 100 mbar das gewünschte 2-Methyl-2-hepten-6-on abdestilliert.

b) Der hierbei angefallene Destillationsrückstand wurde erneut innerhalb von 2 h bei 180°C mit den oben angegebenen Mengen AME und MBE versetzt, das Reaktionsgemisch 30 min bei 180°C gerührt, dann abgekühlt und daraus das erhaltene 2-Methyl-2-hepten-6-on abdestilliert.

c) Vorgang b) wurde noch 8 mal wiederholt. Die mittlere Ausbeute an 2-Methyl-2-hepten-6-on über alle 10 Ansätze betrug 88 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes MBE (gaschromatographische Bestimmung mit internem Standard).

Beispiel 2a

Carroll-Reaktion von 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol (Linalool) mit Acetessigsäure-tert.-butylester zu 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on

Man legte 5,6 g Aluminium-tri-methylacetoacetat (hergestellt aus Aluminium-triisopropylat analog GB 886353) vor, erhitzte auf 180°C und pumpte bei dieser Temperatur in 2 h eine homogene Mischung aus 115,7 g Linalool und 128 g Acetesigsäure-tert.-butylester in das Reaktionsgefäß. Dabei bildeten sich spontan CO_2 und tert.-Butanol, der kondensiert wurde. Man isolierte 51 g tert.-Butanol. Nach Zulaufende rührte man noch 20 min bei 180-190°C Innentemperatur nach und ließ dann abkühlen. Der Reaktionsaustrag wurde unter einem auf 0,1 mbar verminderten Druck destilliert. Man erhielt in zwei Fraktionen insgesamt 139,7 g 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on (Geranylaceton), was einer Ausbeute von 96% der Theorie entspricht.

Beispiel 2b (Vergleichsbeispiel)

Carroll-Reaktion von Linalool mit Acetessigsäure-methylester

Man legte wie in Beispiel 2a) 5,6 g des dort beschriebenen Aluminiumkatalysators vor und pumpte bei 180° C Innentemperatur eine Mischung aus 115,4 g Linalool und 94 g Acetessigsäure-methylester zu. Dabei bildeten sich spontan CO_2 und Methanol, der kondensiert wurde. Der Reaktionsansatz wurde wie in Beispiel 2a) noch 20 min bis zum versiegen der CO_2-Entwicklung gerührt und dann abgekühlt. Man destillierte unter vermindertem Druck und erhielt 133 g Geranylaceton,. Die Ausbeute betrug 91,5% der Theorie. Als Nebenpro-

dukte waren 1,6 g an 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-ol entstanden, die in Beispiel 2a) nicht nachweisbar waren.

Beispiel 3a

Carroll-Reaktion von 3,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14(E,E)hexadecatetraen-3-ol (E,E-Geranyllinalool) mit Acetessigsäure-tert.-butylester zu 6,10,14,18-Tetramethyl-5,9,13,17-nonadecatetraen-2-on (Geranylgeranylaceton)

2,5 g Aluminium-tri-tert.-butylacetoacetat wurden bei 40°C in 42,1 g Acetessigsäure-tert.-butylester gelöst und hierzu bei 20°C 72,5 g E,E-Geranyllinalool zugegeben. Man pumpte diese erhaltene Mischung gleichmäßig in ein liegendes beheiztes Reaktionsgefäß mit Überlauf und aufgesetzter Destillationsbrücke. Die Zulaufrate wurde so eingestellt, daß die mittlere Verweilzeit 10 min betrug. Die Innentemperatur betrug 190-200°C. Während der Reaktion destillierten 15 g tert.-Butanol ab.

Nach Zulaufende wurde der Reaktionsaustrag destilliert. Man erhielt 75,9 g Geranylgeranylaceton einer Reinheit von 98,8%. Das entspricht einer Ausbeute von 92% der Theorie.

Beispiel 3b (Vergleichsbeispiel)

Carroll-Reaktion von E,E-Geranyllinalool mit Acetessigsäure-methylester zu Geranylgeranylaceton

Man löste 2,2 g Aluminium-tri-methylacetoacetat bei 60°C in 37,6 g Acetessigsäure-methylester und mischte die Lösung mit 87 g E,E-Geranyllinalool. Man pumpte diese Lösung gleichmäßig in das in Beispiel 3a) beschriebene liegende Reaktorgefäß. Die Pumprate war auf das verfügbare Reaktionsvolumen so abgestimmt, daß sich eine mittlere Verweilzeit von 10 ± 0,5 min ergab. Bei 190-200°C Innentemperatur reagierte das Gemisch kontinuierlich zu Geranylgeranylaceton. Nach Ende des Zulaufs wurde der Inhalt des Reaktors noch 10 min beheizt und dann zum abgekühlten Reaktionsaustrag gegeben. Man destillierte bei 0,3 mbar und erhielt in der Hauptfraktion 84,2 g Geranylgeranylaceton einer Reinheit von 97,1%. Das entspricht einer Ausbeute von 85% der Theorie.

Beispiel 4a

Carroll-Reaktion von Nerolidol mit Acetessigsäure-(2'-methyl-but-2'-yl)ester

Im selben Reaktionsgefäß, wie es in Beispiel 4a beschrieben wurde, legte man 5,6 g Aluminiumtri-methylacetoacetat vor und heizte auf 190°C. Innerhalb von 2 h wurde gleichmäßig eine Mischung aus 166 g Nerolidol und 139 g eines aus Isopentanol und Diketen in an sich bekannter Weise hergestellten Acetessigsäure-iso-pentylesters (Reinheit > 98%) zutropfen lassen. Die Reaktionstemperatur wurde dabei durch Heizung bei 190-200°C gehalten. Nach Zulaufende rührte man noch 15 min nach und kühlte dann ab. Man erhielt 212 g Rohmaterial, die bei 0,1 mbar destilliert wurden. Zwei Fraktionen ergaben 178,7 g Farnesylaceton. Das entspricht einer Ausbeute von 91% der Theorie.

Beispiel 4b (Vergleichsbeispiel)

Umsetzung von Nerolidol mit Acetessigsäuremethylester:

In einem 500 ml Reaktionsgefäß mit Dosiereinrichtung, Blattrührer und einer 10 cm Kolonne mit aufgesetztem Rückflußkühler und Destillationsbrücke wurden 5,6 g Aluminium-tri-methylacetoacetat vorgelegt. Man heizte auf 180-190°C. Innerhalb von 2 h wurde gleichmäßig eine homogene Mischung aus 166,5 g (0,75 mol) Nerolidol und 94 g (0,81 mol) Acetessigsäuremethylester zugepumpt. Die Reaktionstemperatur wurde durch äußere Heizung auf 180-190°C gehalten. Das gebildete Methanol wurde kondensiert. Nach Zulaufende rührte man noch 15 min nach und kühlte dann ab. Man erhielt 208 g Rohmaterial, das unter stark vermindertem Druck destilliert wurde. In zwei Fraktionen wurden zusammen 167 g Farnesylaceton isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 85% der Theorie.

Beispiel 5

Carroll-Reaktion von Nerolidol mit Acetessigsäure-(2'-methyl-2'-pentyl)-ester (Acetessigsäure-iso-hexylester):

In dem in Beispiel 4a beschriebenen Reaktionsgefäß legte man 2,8 g Aluminium-tri-methylacetoacetat vor. Bei einer Reaktionstemperatur von 190-200°C pumpte man innerhalb von 1 h eine Mischung aus 83 g Nerolidol und 75 g eines aus Isohexanol und Diketen hergestellten Acetessigsäure-iso-hexylesters (Reinheit > 98%) zu. Nach Zulaufende wurde das Reaktionsgemisch noch 10 min

bei 200°C gerührt und nach beendeter Gasentwicklung abgekühlt. Man erhielt 108 g Rohmaterial, die unter stark vermindertem Druck destilliert wurden. Man isolierte so 88 g reines Farnesylaceton. Das entspricht einer Ausbeute von 90% der Theorie.

Beispiel 6

a) Erfindungsgemäße Umsetzung von E,E-Geranyllinalool mit Acetessigsäure-tert.-butylester

In ein magnetisch gerührtes Reaktionsgefäß bestehend aus einem mit einem Wärmemantel auf 190 bis 200 ^{0}C erhitzten 100 ml Dreihalskolben mit einem Überlauf in der Mitte (entsprechend einem Nutzvolumen des Kolbens von 45 ml) wurden mit einer Geschwindigkeit von 5,6 ml/min 263 ml einer Reaktionslösung bestehend aus 145 g (0,5 mol) E,E-Geranyllinalool, 5 g Aluminium-tri-tert.-butylacetoacetat und 83 g (0,525 mol) Acetessigsäure-tert.-butylester gepumpt.
Es wurden dabei 185 g Rohprodukt und 30,5 g Leichtsieder erhalten. In dem Rohprodukt waren 13 % unumgesetztes E,E-Geranyllinalool und 79 % des gewünschten Geranylgeranylaceton enthalten.

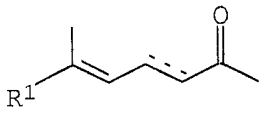
b) Umsetzung von E,E,-Geranyllinalool mit Acetessigsäuremethylester (Vergleichsbeispiel)

In das obenbeschriebene, auf 190 bis 200 ^{0}C erhitzte Reaktionsgefäß wurden mit einer Geschwindigkeit von 5,0 ml/min 234 ml einer Reaktionslösung bestehend aus 145 g (0,5 mol) E,E-Geranyllinalool, 5 g Aluminium-tri-tert.-butylacetoacetat und 61 g (0,525 mol) Acetessigsäuremethylester gepumpt.
Es wurden dabei 199,9 g Rohprodukt und 5,7 g Leichtsieder erhalten. In dem Rohprodukt waren 53 % unumgesetztes E,E-Geranyllinalool und nur 34 % des gewünschten Geranylgeranylaceton enthalten.

Ein Vergleich des Beispiels 6a mit dem Vergleichsbeispiel 6b zeigt deutlich, daß die Umsetzung mit dem Acetessigsäure-tert.-butylester wesentlich schneller (3 bis 10 mal schneller) verläuft als die mit dem bisher für Carroll-Reaktionen üblichen Acetessigsäuremethylester.

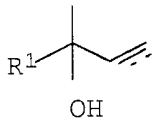
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von γ,δ-ungesättigten Ketonen der allgemeinen Formel I



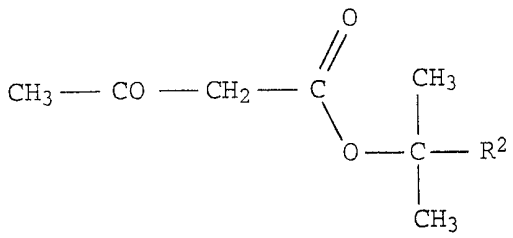
(I)

durch Umsetzen eines Allylalkohols oder eines Propargylalkohols der allgemeinen Formel II



(II) ,

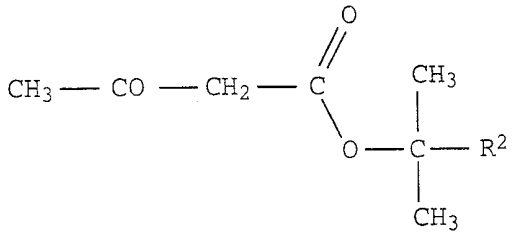
in der R^1 für H oder einen gesättigten oder ungesättigten verzweigten, ggf. durch Methoxygruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 33 C-Atomen steht und die gepunktete Linie für eine weitere Bindung zwischen den sie tragenden C-Atomen stehen kann, mit einem Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 150 bis 220°C in einer gegebenenfalls modifizierten Carroll-Reaktion in Gegenwart von einem Aluminiumkatalysator und unter Abdestillieren des sich bildenden Alkanols, dadurch gekennzeichnet, daß man als Acetessigsäurealkylester einen Acetessigsäureester der allgemeinen Formel III



(III) ,

in der R^2 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, verwendet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carroll-Reaktion mit einem Acetessigsäureester der allgemeinen Formel III,

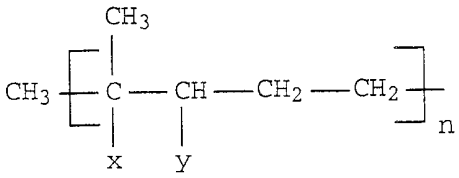


(III) ,

in der

R^2 für eine Methylgruppe steht, verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Allylalkohol der allgemeinen Formel II einen solchen Alkohol verwendet, in dem R^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV

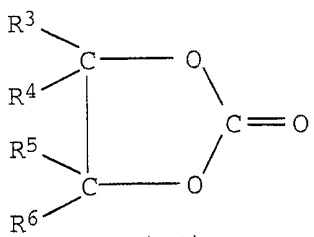


(IV),

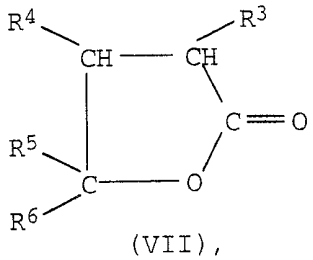
steht, in der n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und x und y entweder beide für H stehen, oder x für Methoxy und y für H steht, oder aber x und y zusammen eine zusätzliche Bindung zwischen den x und y tragenden C-Atomen bedeuten.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methyl-3-buten-2-ol, Linalool, 6,7-Dihydro-linalool, Nerolidol, 10,11-Dihydro-nerolidol oder Geranyllinalool als Allylalkohol der allgemeinen Formel II verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von 2-Methyl-3-buten-2-ol als Allylalkohol der allgemeinen Formel II die Carroll-Reaktion in einem cyclischen Carbonat der allgemeinen Formel VI oder einem γ-Lacton der allgemeinen Formel VII



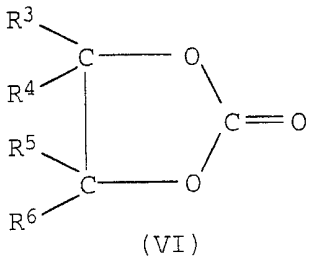
(VI)



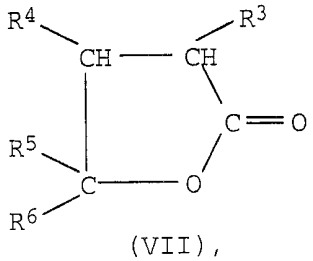
(VII),

in denen die Reste R^3, R^4 und R^5 für H, Methyl oder Ethyl, und R^6 für H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl oder Methoxymethyl steht, als Lösungsmittel durchführt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von 2-Methyl-3-buten-2-ol als Allylalkohol der allgemeinen Formel II die Carroll-Reaktion in einem cyclischen Carbonat der allgemeinen Formel VI oder einem γ-Lacton der allgemeinen Formel VII



(VI)



(VII),

in der die Reste R^3, R^4, R^5 und R^6 für H oder Methyl stehen, durchführt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Alkoholen der allgemeinen Formel II mit einem Siedepunkt höher als 140°C die Carroll-Reaktion ohne Zusatz wesentlicher Mengen eines Lösungsmittels durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/06447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C45/67 C07C49/203

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)
IPC 7 C07C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WITZEMAN J S ET AL: "Transacetoacetylation with tert-butyl acetoacetate: synthetic applications" J. ORG. CHEM. (JOCEAH,00223263);1991; VOL.56 (5); PP.1713-18, XP002121373 Eastman Chem. Co.;Res. Lab.; Kingsport; 37662; TN; USA (US) page 1715, column 1 ---	1,2,4
X	CH 493 453 A (BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK AG) 15 July 1970 (1970-07-15) column 1, line 31 - line 34; claims ---	1,2
Y	EP 0 022 955 A (BASF AG) 28 January 1981 (1981-01-28) claims ---	1,3,5,6
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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	Date of mailing of the international search report
3 November 1999	17/11/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonnevalle, E

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/06447

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 842 917 A (BASF AG) 20 May 1998 (1998-05-20) claims	1,3,5,6
P,X	EP 0 909 750 A (BASF AG) 21 April 1999 (1999-04-21) page 6, line 39 - line 40; claims	1,2,4

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/06447

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 493453 A	15-07-1970	NONE	
EP 0022955 A	28-01-1981	DE 2928944 A	12-02-1981
		JP 1503202 C	28-06-1989
		JP 56043238 A	21-04-1981
		JP 63048255 B	28-09-1988
		US 4310705 A	12-01-1982
EP 0842917 A	20-05-1998	DE 19647117 A	28-05-1998
		CN 1184096 A	10-06-1998
		JP 10147548 A	02-06-1998
		US 5874635 A	23-02-1999
EP 0909750 A	21-04-1999	DE 19815810 A	14-10-1999
		CN 1218792 A	09-06-1999
		JP 11199537 A	27-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06447

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/67 C07C49/203

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WITZEMAN J S ET AL: "Transacetoacetylation with tert-butyl acetoacetate: synthetic applications" J. ORG. CHEM. (JOCEAH,00223263);1991; VOL.56 (5); PP.1713-18, XP002121373 Eastman Chem. Co.;Res. Lab.; Kingsport; 37662; TN; USA (US) Seite 1715, Spalte 1 ---	1,2,4
X	CH 493 453 A (BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK AG) 15. Juli 1970 (1970-07-15) Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 34; Ansprüche ---	1,2
Y	EP 0 022 955 A (BASF AG) 28. Januar 1981 (1981-01-28) Ansprüche ---	1,3,5,6
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. November 1999	17/11/1999

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06447

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 842 917 A (BASF AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Ansprüche ---	1,3,5,6
P,X	EP 0 909 750 A (BASF AG) 21. April 1999 (1999-04-21) Seite 6, Zeile 39 - Zeile 40; Ansprüche -----	1,2,4

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlic en. die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06447

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 493453 A	15-07-1970	KEINE	
EP 0022955 A	28-01-1981	DE 2928944 A	12-02-1981
		JP 1503202 C	28-06-1989
		JP 56043238 A	21-04-1981
		JP 63048255 B	28-09-1988
		US 4310705 A	12-01-1982
EP 0842917 A	20-05-1998	DE 19647117 A	28-05-1998
		CN 1184096 A	10-06-1998
		JP 10147548 A	02-06-1998
		US 5874635 A	23-02-1999
EP 0909750 A	21-04-1999	DE 19815810 A	14-10-1999
		CN 1218792 A	09-06-1999
		JP 11199537 A	27-07-1999