

(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
28. April 2011 (28.04.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/048012 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/32 (2006.01) C07C 45/29 (2006.01)
C07C 29/56 (2006.01) C07C 47/228 (2006.01)
C07C 33/20 (2006.01)

GRIESBACH, Ulrich [DE/DE]; Bodelschwingweg 34,
68305 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/065466

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2010 (14.10.2010)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09173910.2 23. Oktober 2009 (23.10.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

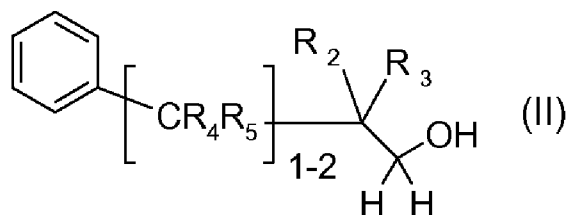
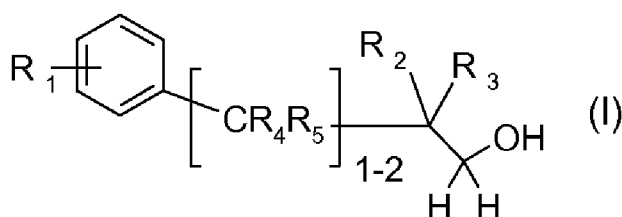
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANVER, Andreas [DE/DE]; Maximilianstrasse 6, 68165 Mannheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Parkstraße 2, 68623 Lampertheim (DE). BECK, Karl [DE/DE]; Heckenweg 1, 76684 Östringen (DE). PELZER, Ralf [DE/DE]; Im Schlossgarten 3, 37699 Fürstenberg (DE). BOTZEM, Jörg [DE/DE]; Maudacher Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING M- OR P-SUBSTITUTED PHENYLALKANOLS BY ALKYLATION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG M- ODER P-SUBSTITUIERTER PHENYLALKANOLE DURCH ALKYLIERUNG



(57) Abstract: The invention provides a process for preparing m- or p-substituted phenylalkanols of the formula (I) in which R₁ is m- or p-bonded to the phenyl ring and is C₁-C₅-alkyl, and R₂, R₃, R₄ and R₅ are each independently hydrogen or methyl, which is characterized in that an unsubstituted phenylalkanol of the formula (II) in which R₂, R₃, R₄ and R₅ are each as defined for formula (I) is alkylated together with a C₁-C₅-alkyl halide of the formula (III) R₁Hal (III), in which R₁ is as defined for formula (I) and Hal is halogen, in the presence of a Friedel-Crafts catalyst, to give an m- or p-alkyl-substituted phenylalkanol of the formula (I), then the reaction mixture is worked up and the desired m- or p-alkyl-substituted phenylalkanol of the formula (I) is removed, the remaining by-products formed are returned to the reaction mixture and these are isomerized in the presence of a Friedel-Crafts catalyst to give the desired m- or p-alkyl-substituted phenylalkanol. The m- or p-alkyl-substituted phenylalkanols of the formula (I) can be used to form, by oxidation or dehydrogenation, as products of value, the corresponding aldehydes, which are of inte-

rest as fragrances and aroma chemicals.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung m- oder p-substituierter Phenylalkanoole der Formel (I) worin R_1 in m- oder p-Stellung an den Phenylring gebunden ist und C_1 - C_5 -Alkyl bedeutet und R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein unsubstituiertes Phenylalkanol der Formel (II) worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem C_1 - C_5 -Alkylhalogenid der Formel (III) $R_1\text{HaI}$ (III), worin R_1 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat und HaI Halogen bedeutet, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol der Formel (I) alkyliert, anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) abtrennt, die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert. Aus den m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol der Formel (I) können durch Oxidation oder Dehydrierung als Wertprodukte die entsprechenden Aldehyde gebildet werden, die als Duftstoffe und Aromachemikalien eine interessante Rolle spielen.

Verfahren zur Herstellung m- oder p-substituierter Phenylalkanole durch Alkylierung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanolen durch Friedel-Crafts Alkylierung von Phenylalkanolen und anschliessender Isomerisierung der unerwünschten Nebenprodukte hin zu dem gesuchten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol. Die m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanole sowie die aus diesen hergestellten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkane, beispielsweise Derivate des Geruchstoffs 3-Phenyl-1-propanol, sind als Aromachemikalien von Interesse.

- 10 Zur Herstellung alkylsubstituierter Phenylalkanole und deren Derivate sind verschiedene Synthesen bekannt.

In der WO 2008/053148 ist eine 3-stufige Synthese zur Herstellung von 3-(3-tert-Butylphenyl)propanal ausgehend von 1-tert-Butyl-3-ethylbenzol beschrieben. Dabei wird die Ausgangsverbindung zunächst zum 1-tert-Butyl-3-(1-brom-ethyl)benzol bromiert und
15 anschließend zu dem entsprechend substituierten Styrol eliminiert. Durch Hydroformylierung erhält man anschliessend das 3-(3-tert-Butylphenyl)propanal. Für einen gross-technischen Prozess erscheint diese Synthese aufgrund geringer Ausbeuten weniger geeignet.

- 20 Die Herstellung von 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanal und von 2-Methyl-3-(3-iso-butylphenyl)propanal gelingt Ishii et al. (J. Org. Chem. 2005, 70, 5471-5474) durch Palladium-Katalysierte oxidative Kupplung von tert-Butylbenzol bzw. Isopropylbenzol mit Methacrolein gefolgt von einer Palladium-Katalysierten Hydrierung. Bei dem Kupplungsschritt wird ein Katalysatorsystem bestehend aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \times$
25 $26 \text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt. Es wird eine hohe Katalysatormenge von ca. 7 mol% benötigt. Bei einer Ausbeute von ca. 65% beträgt das m/p-Verhältnis 56/44 (für 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanal) bzw. 51/40 (für 2-Methyl-3-(3-iso-butylphenyl)propanal). Auch dieses Verfahren erscheint für einen grosstechnischen Prozess weniger geeignet.

- 30 In der EP 0 045 571 ist die Friedel-Crafts Alkylierung von 2-Methyl-3-phenylpropanol zu 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanol und 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)propanol beschrieben. Als Alkylierungsreagenzien werden Isobutylen, Diisobutylen und tert-Butylchlorid eingesetzt. Als Katalysatoren werden Eisenchlorid und Phosphorsäure und als Lösungsmittel Methylenchlorid oder Phosphorsäure verwendet. In Abhängigkeit der
35 Reaktionsbedingungen und des Katalysators werden m/p-Verhältnisse von 1/13 bis 1/5 erhalten. Die Gesamtausbeuten (m-Isomer und p-Isomer) betragen bis zu 52%.

- In der DE 29 52 719 wird ebenfalls die Eisenchlorid-Katalysierte Friedel-Crafts Alkylierung von 2-Methyl-3-phenylpropanol beschrieben. In Cyclohexan oder Dichlorethan als
40 Lösungsmittel wurde eine Ausbeute von 84-86% an 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)-

propanol erhalten. Die Bildung der m-isomeren Verbindung, (2-Methyl-3-(3-tert-butyl-phenyl)propanol), wurde nicht nachgewiesen. Nachteil der beschriebenen Friedel-Crafts Alkylierungen ist die nicht identifizierte Menge der gebildeten m-isomeren Verbindung (Verhältnis m : p ist max. 1 : 5).

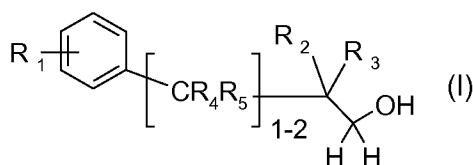
5

Gegenüber diesen bekannten Verfahren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, dass man die m-substituierten Phenylalkano-le, die als Vorstufe für die sehr interessanten entsprechend substituierten Phenylalka-nale (Phenylalkylaldehyde) dienen, kostengünstig und in guter Ausbeute und auf ein-fachste Weise herstellt.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in m- oder p-Stellung substituierten Phenylalkanolen, welche durch Friedel-Crafts Alkylierung von unsubstituierten Phenylalkanolen zusammen mit Alkylhalogeniden erhalten werden können. Die Alkylierung erfolgt an bestimmten Friedel-Crafts Katalysatoren. Gegen-stand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung m- oder p-alkylsubstituierter Phenylalkanole der Formel (I)

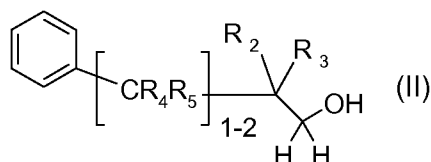
15



20

worin R₁ in m- oder p-Stellung an den Phenylring gebunden ist und C₁-C₅-Alkyl bedeutet und R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein unsubstituiertes Phenylalkanol der Formel (II)

25



worin R₂, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem C₁-C₅-Alkylhalogenid der Formel (III)

30



worin R₁ die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat und Hal Halogen bedeutet, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem Gemisch m- und p-alkylsubstituierter Phenylalkanole der Formel (I) alkyliert und anschliessend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet und das gewünschte m-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) oder das gewünschte p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) abtrennt, vorzugsweise

35

destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert.

- 5 Um das m- und p-Verhältnis der Alkylierungsreaktion in die gewünschte Richtung zu beeinflussen, findet nach der Alkylierung und nach der Abtrennung des gewünschten Produktes, also entweder des m-alkylsubstituierten Phenylalkanols oder des p-alkylsubstituierten Phenylalkanols, noch eine Isomerisierung der nicht erwünschten Komponenten zu der gewünschten Komponente statt. Der als Isomerisierung gekennzeichnete Reaktionsschritt bezeichnet die Einstellung eines Gleichgewichts der verschiedenen Komponenten der Umsetzung unter den in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators vorliegenden Bedingungen. Im Anschluss an den Isomerisierungsschritt erfolgt eine Aufarbeitung, vorzugsweise wässrige Aufarbeitung, vorzugsweise bei alkalischem pH-Wert, ganz besonders bevorzugt ist eine wässrige Aufarbeitung in Gegenwart von
- 10 Alkalilauge, wie z.B. Natronlauge und/oder Kalilauge, dann wird das gewünschte Produkt abgetrennt, vorzugsweise destillativ abgetrennt, und die nicht gewünschten Produkte erneut einer Isomerisierung unterzogen. Der Isomerisierungsschritt kann quasi kontinuierlich erfolgen, indem nach jedem Isomerisierungsschritt eine wässrige Aufarbeitung erfolgt, vorzugsweise unter alkalischen Bedingungen wie oben angegeben, mit
- 15 nachfolgender Abtrennung, vorzugsweise destillativer Abtrennung, um die Ausbeute des gewünschten Produktes zu erhöhen.
- 20

Die wässrige Aufarbeitung der Reaktionsmasse gemäss dem vorliegenden Verfahren erfolgt nach der Alkylierung und auch nach dem Isomerisierungsschritt indem die Reaktionsmasse bei Raumtemperatur mit Wasser, vorzugsweise bei alkalischem pH-Wert, besonders bevorzugt in Gegenwart von Alkalilauge, insbesondere Natronlauge oder Kalilauge, versetzt wird. Nachfolgend wird das gewünschte Reaktionsprodukt abgetrennt, vorzugsweise durch Destillation.

25

30 Es wurde gefunden, dass bei der Alkylierung von unsubstituierten Phenylalkanolen zu alkylsubstituierten Phenylalkanolen unter bestimmten Bedingungen m/p-Isomerenverhältnisse von $> 1,5/1$ erhalten werden können. Reine m- oder p-substituierte Phenylalkanole der Formel (I) sind auf diesem Weg kaum zu erhalten, so dass an die Alkylierung eine Isomerisierung der unerwünschten Nebenprodukte zu einem der gewünschten Reaktionsprodukte angeschlossen wurde.

35

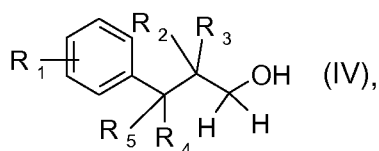
Es ist natürlich ebenfalls möglich die m-alkylsubstituierte Komponente und die p-alkylsubstituierte Komponente der Formel (I) z.B. durch fraktionierte Destillation abzutrennen und die übrigen Nebenprodukte erneut der Reaktionsmasse zuzuführen, um durch

40 Isomerisierung die Ausbeute beider Komponenten zu erhöhen.

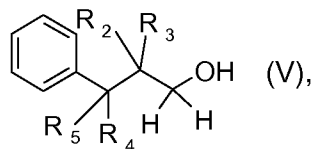
Als C₁-C₅-Alkylhalogenide kommen in dem erfindungsgemässen Verfahren z.B. in Betracht: Methylbromid, Methyljodid, Ethylbromid, Ethyljodid, n-Propylchlorid, n-Propylbromid, n-Propyljodid, Isopropylchlorid, Isopropylbromid, Isopropyljodid, n-Butylchlorid, n-Butylbromid, Isobutylchlorid, Isobutylbromid, sec-Butylchlorid, sec-Butylbromid, tert-Butylchlorid, tert-Butylbromid, n-Pentylchlorid, n-Pentylbromid.

Bevorzugte C₁-C₅-Alkylhalogenide der Formel (III) sind Ethylhalogenid, insbesondere Ethylbromid und Ethyljodid, Isopropylhalogenid, insbesondere Isopropylchlorid und Isopropylbromid, Isobutylhalogenid, insbesondere Isobutylchlorid und Isobutylbromid, tert-Butylhalogenid, insbesondere tert-Butylchlorid.

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung m- oder p-substituierter Phenylpropanole der Formel (IV)



worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein unsubstituiertes Phenylpropanol der Formel (V)

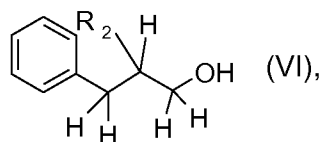


worin R₂, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel (IV) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem C₁-C₅-Alkylhalogenid der Formel (III)

R₁-Hal (III),

worin R₁ und Hal die unter Formel (III) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem Gemisch m- und p-alkylsubstituierter Phenylpropanol der Formel (IV) alkyliert, anschliessend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (IV) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylpropanol isomerisiert.

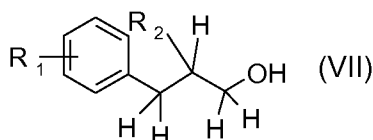
Besonders bevorzugt ist ein Verfahren welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man von einem unsubstituierten Phenylpropanol der Formel (VI) ausgeht



worin R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat, dieses zusammen mit einem C_1 - C_5 -Alkylhalogenid der Formel (III)

5 R_1 -Hal (III),

worin R_1 und Hal die unter Formel (III) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zu einem m- oder p-alkylsubstituierten Phenylpropanol der Formel (VII)



10

umsetzt, worin R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, anschließend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (VII) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-substituierten Phenylpropanol isomerisiert.

20 Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsverbindung 2-Methyl-3-phenylpropanol zusammen mit tert-Butylhalogenid, insbesondere tert-Butylchlorid, in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid ($AlCl_3$) zu 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanol umsetzt, anschließend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet und das gewünschte 3-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)-propanol abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart des Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten 3-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)-propanol isomerisiert.

30 Ein ebenfalls besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsverbindung 2-Methyl-3-phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 3-Phenyl-2,2-dimethylpropanol oder 3-Phenylbutanol einsetzt und die Alkylierung in Gegenwart eines Isobutylhalogenids, vorzugsweise Isobutylchlorids, tert-Butylhalogenids, vorzugsweise tert-Butylchlorids, Isopropylhalogenids, vorzugsweise Isopropylchlorids, Ethylhalogenids, vorzugsweise Ethylbromids, und in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zu den Verbindungen 2-Methyl-3-(3- oder 4-iso-butylphenyl)-propanol, 3-(3- oder 4-tert-Butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(3- oder 4-isopropylphenyl)propanol,

35

3-(3-oder 4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanol oder 3-(3- oder 4-Isopropylphenyl)-butanol durchführt und anschliessend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet und das gewünschte Produkt abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten Produkt isomerisiert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass man nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, vorzugsweise wässriger Aufarbeitung bei alkalischem pH-Wert, das gewünschte m-substituierte Reaktionsprodukt abtrennt, d.h. dass man vorzugsweise das m-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I), bzw. das m-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (IV), bzw. das m-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (VII), bzw. das 3-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)-propanol, abtrennt bzw. die Verbindungen 2-Methyl-3-(3-iso-butylphenyl)-propanol, 3-(3-tert-Butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(3-isopropylphenyl)propanol, 3-(3-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanol oder 3-(3-Isopropylphenyl)butanol abtrennt.

Als Katalysatoren können typische Friedel-Crafts Katalysatoren eingesetzt werden. Als Beispiele seien genannt AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , VCl_3 , ZnCl_2 , FeBr_3 und FeCl_3 . Bevorzugt werden die Friedel-Crafts Katalysatoren AlCl_3 oder AlBr_3 verwendet. Es werden im allgemeinen Katalysatormengen von 1 bis 200 mol-% bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Phenylalkanolverbindung eingesetzt. Bevorzugt sind Katalysatormengen von 33% bis 110 mol-% bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Phenylalkanolverbindung.

Die Alkylierung und auch die Isomerisierung erfolgen bei Temperaturen zwischen 0° C und 100°C. Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen 10°C und 50°C. Die Reaktionszeiten betragen 30 Minuten bis 24 Stunden. Besonders bevorzugt sind Reaktionszeiten zwischen 1 Stunde und 6 Stunden.

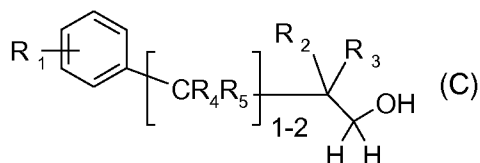
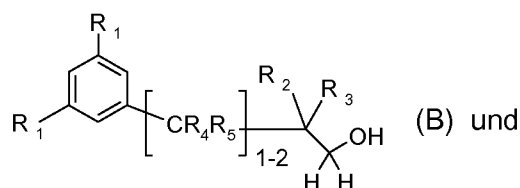
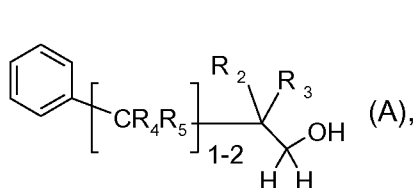
Die Alkylierungsreaktion sowie auch die Isomerisierungsreaktion kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind: Cyclohexan, Toluol, p-tert-Butyltoluol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol. Besonders bevorzugt sind Dichlormethan und Chlorbenzol.

Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Alkylierung sind die folgenden Substrate: 2-Methyl-3-phenylpropanol, 2-Methyl-3-phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 2-Methyl-3-phenylpropanol, 3-Phenyl-2,2-dimethylpropanol, 3-Phenylbutanol. Bevorzugte Alkylierungsmittel sind: Isobutylchlorid, tert-Butylchlorid, Isopropylchlorid, Ethylbromid. Daraus ergeben sich die folgenden m-Isomere als Hauptprodukte der Reaktion: 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(3-iso-butylphenyl)propanol, 3-(3-tert-Butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(3-isopropylphenyl)propanol, 3-(3-Ethylphenyl)-2,2-

dimethylpropanol, 3-(3-Isopropylphenyl)butanol. Aus der Reaktion ergeben sich ferner die folgenden p-Isomere als Produkte der Reaktion: 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(4-iso-butylphenyl)propanol, 3-(4-tert-Butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanol, 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanol, 3-(4-Isopropylphenyl)butanol. Besonders bevorzugt sind die Substrate 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanol.

Die Reaktion wird in der Regel so durchgeführt, dass der Katalysator zusammen mit dem Alkylhalogenid der Formel (III) in das im Lösungsmittel gelöste Phenylalkanol eingetragen wird. Die Aufarbeitung erfolgt durch Aufarbeitung mit Wasser und ggf. Natronlauge, sowie durch Destillation des Lösungsmittels. Die Aufreinigung des Rohproduktes und die Isolierung des gewünschten m- oder p-substituierten Phenylalkanols erfolgt in der Regel durch Destillation.

Die bei der Reaktion entstehenden am Aromaten mono- und tri-substituierten Phenylalkanole sowie das gegebenenfalls unerwünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formeln (A), (B) und (C)



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, werden der Reaktionsmasse nach vorzugsweise wässriger Aufarbeitung, vorzugsweise bei alkalischem pH-Wert, und vorzugsweise destillativer Abtrennung wieder zugeführt. Durch die Rückführung dieser Produkte in die Reaktionsmasse wird das Gleichgewicht zwischen der p-substituierten und der m-substituierten Komponente und den mono- und tri-substituierten Phenylalkanolen immer wieder neu eingestellt, wodurch ein erhöhter Anteil an dem gewünschten m- oder p-substituierten Produkt erhalten wird, da dieses gewünschte Produkt der Reaktionsmasse vor jeder Rückführung (nach Aufarbeitung und Destillation) entzogen wird. Vorteilhafterweise erfolgt die Umsetzung als eine Eintopf-Reaktion, worin in einem 1. Schritt die Alkylierung durchgeführt wird, die Reaktionsprodukte zusammen mit unumgesetztem Ausgangsmaterial nach wässriger Aufarbeitung vorzugsweise destillativ abgetrennt werden, die Fraktion des gewünsch-

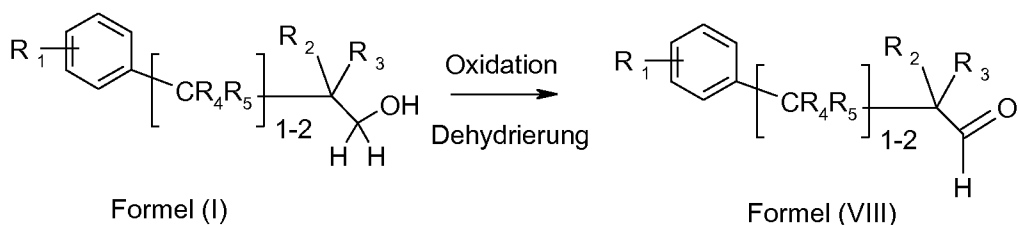
ten m- oder p- substituierten Phenylalkanols aufgefangen wird und die Nebenprodukte der Formeln (A), (B) und (C) in das Reaktionsgefäß zurückgeführt werden und in einem 2. Schritt erneut in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators gegebenenfalls in einem Lösungsmittel unter den angegebenen Bedingungen zu der gewünschten m- oder p-substituierten Phenylalkanolverbindung isomerisiert werden. Die Isomerisierung mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung und destillativer Abtrennung der gewünschten Komponente sowie der Rückführung der übrigen Komponenten der Formeln (A), (B) und (C) zur erneuten Isomerisierung kann mehrfach bzw. quasi kontinuierlich erfolgen, um den Anteil der gewünschten Komponente, m- oder p-alkylsubstituiertes Phenylalkanol, in hoher Ausbeute zu erhalten.

Die erfindungsgemäss hergestellten Alkanole der Formel (I) können, basierend auf an sich bekannten Dehydrierungs- oder Oxidationsmethoden, in die entsprechenden Aldehyde überführt werden (vergl. z.B.: Houben-Weyl“ Methoden der organischen Chemie“, Band 7/1, S. 160ff, S. 171f). Besonders interessante Verbindungen dieser Substanzklasse sind 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanal, 2-Methyl-3-(3- oder 4-iso-butylphenyl)propanal, 3-(3- oder 4-tert-Butylphenyl)propanal, 2-Methyl-3-(3- oder 4-isopropylphenyl)-propanal, 3-(3- oder 4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal und 3-(3- oder 4-Isopropylphenyl)butanal.

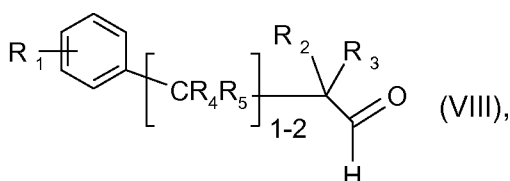
Wie in der EP-A-0 045 571 beschrieben können Phenylpropanole durch Oxidation oder Dehydrierung in die entsprechenden Phenylpropanale überführt werden. Diese Umsetzung gelingt beispielsweise durch Kupferchromit-katalysierte Flüssigphasendehydrierung.

Bevorzugte Edukte zur Umsetzung zum Aldehyd sind 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)-propanol, 2-Methyl-3-(3- oder 4-iso-butylphenyl)propanol, 3-(3- oder 4-tert-Butylphenyl)propanol, 2-Methyl-3-(3- oder 4-isopropylphenyl)propanol, 3-(3- oder 4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanol, 3-(3- oder 4-Isopropylphenyl)butanol. Daraus ergeben sich durch Oxidation bzw. Dehydrierung die folgenden Aldehyde: 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanal, 2-Methyl-3-(3- oder 4-iso-butylphenyl)propanal, 3-(3- oder 4-tert-Butylphenyl)propanal, 2-Methyl-3-(3- oder 4-isopropylphenyl)-propanal, 3-(3- oder 4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal, 3-(3- oder 4-Isopropylphenyl)butanal.

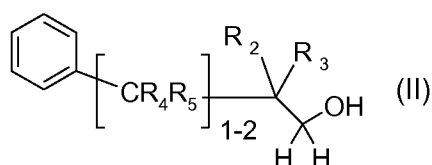
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit die Herstellung der aus den m- oder p-substituierten Phenylalkanolen der Formel (I) durch Oxidation oder Dehydrierung erhältlichen Wertprodukte der Formel (VIII), die als Duftstoffe und Aromachemikalien eine interessante Rolle spielen,



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben.
Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Duft- und Aromastoffen der
5 Formel (VIII)



worin R_1 in m- oder p-Stellung an den Phenylring gebunden ist und C_1 - C_5 -Alkyl be-
10 tet und R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein unsubstituiertes Phenylalkanol der Formel
(II)

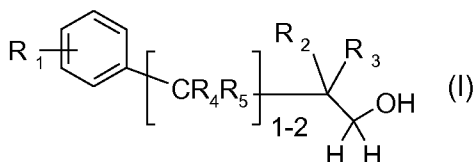


15

worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (VIII) angegebenen Bedeutungen haben zu-
sammen mit einem C_1 - C_5 -Alkylhalogenid der Formel (III)



worin R_1 und Hal die unter Formel (III) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegen-
20 wart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem Gemisch m- und p-alkylsubstituierter
Phenylalkanol der Formel (I)



25 alkyliert, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen
haben, anschliessend das Reaktionsgemisch, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser
bei alkalischem pH-Wert, aufarbeitet, und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte
Phenylalkanol der Formel (I) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übr-

gen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert, und anschliessend das erhaltene m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) durch Oxidation oder Dehydrierung in das m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanal der Formel (VIII) überführt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht. In den Beispielen verstehen sich alle Angaben in % als mol-%.

10 Beispiele

Beispiel 1

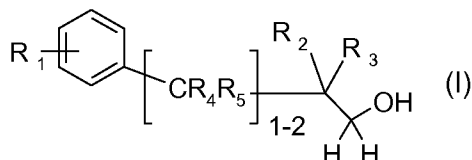
15,1 g (100 mmol) 2-Methyl-3-phenylpropanol wurden in 87g Dichlormethan vorgelegt. Innerhalb von 4 Stunden wurden 13,4g (100 mmol) AlCl_3 und 9,3g (100mmol) tert-Butylchlorid bei einer Temperatur von 1-10°C zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit Wasser und Natronlauge aufgearbeitet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurde ein Gemisch mit der folgenden Zusammensetzung erhalten: 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanol (41%); 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)propanol (24%); 3-(3,5-Di-tert-butylphenyl)-2-methyl-propanol (19%); 2-Methyl-3-phenylpropanol (15%).

20 Beispiel 2

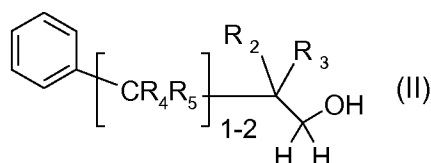
15,1 g (100 mmol) 2-Methyl-3-phenylpropanol wurden in 78g Dichlormethan vorgelegt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden 16,2g (100 mmol) FeCl_3 und 9,3g (100mmol) tert-Butylchlorid bei einer Temperatur von 1-5°C zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit Wasser und Natronlauge aufgearbeitet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurde ein Gemisch mit der folgenden Zusammensetzung erhalten: 2-Methyl-3-(3-tert-butylphenyl)propanol (36%); 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)propanol (24%); 3-(3,5-Di-tert-butylphenyl)-2-methyl-propanol (27%); 2-Methyl-3-phenylpropanol (7,5%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung m- oder p-substituierter Phenylalkanoole der Formel (I)



worin R_1 in m- oder p-Stellung an den Phenylring gebunden ist und $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ bedeutet, und R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein unsubstituiertes Phenylalkanol der Formel (II)

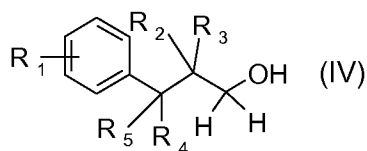


worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkylhalogenid}$ der Formel (III)

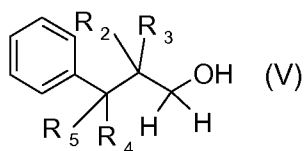


worin R_1 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat und Hal Halogen bedeutet, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem Gemisch m- und p-alkylsubstituierter Phenylalkanoole der Formel (I) alkyliert, anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet, und das gewünschte m-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) oder das gewünschte p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) abtrennt, die übrigen gebildeten Produkte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung m- oder p-substituierter Phenylpropanole der Formel (IV)



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man ein unsubstituiertes Phenylpropanol der Formel (V)

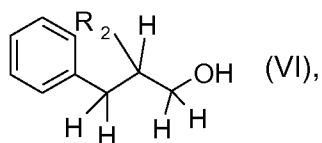


worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel (IV) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem C_1 - C_5 -Alkylhalogenid der Formel (III)

5 R_1 -Hal (III)

worin R_1 und Hal die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem Gemisch m- und p-alkylsubstituierter Phenylpropanole der Formel (IV) alkyliert und anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (IV) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert.

15 3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem unsubstituierten Phenylpropanol der Formel (VI) ausgeht

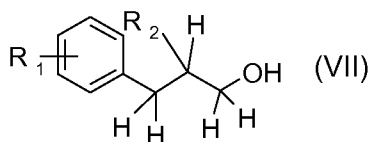


20 worin R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, dieses zusammen mit einem C_1 - C_5 -Alkylhalogenid der Formel (III)

R_1 -Hal (III),

worin R_1 und Hal die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zu einem m- oder p-alkylsubstituierten Phenylpropanol der Formel (VII)

25

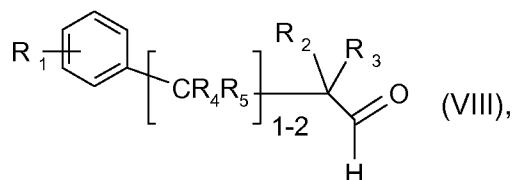


umsetzt, worin R_1 und R_2 die unter Formeln (VI) und (III) angegebenen Bedeutungen haben und anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet und das gewünschte m- oder p-alkylsubstituierte Phenylpropanol der Formel (VII) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylpropanol isomerisiert.

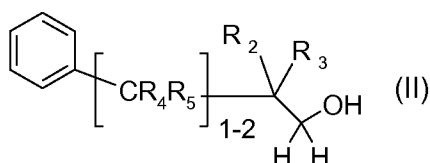
30

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als C₁-C₅-Alkylhalogenid Ethylhalogenid, insbesondere Ethylbromid und Ethyljodid, Isopropylhalogenid, insbesondere Isopropylchlorid und Isopropylbromid, Isobutylhalogenid, insbesondere Isobutylchlorid und Isobutylbromid, oder tert-Butylhalogenid, insbesondere tert-Butylchlorid einsetzt.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Friedel-Crafts Katalysator AlCl₃, AlBr₃, TiCl₄, ZrCl₄, VCl₃, ZnCl₂, FeBr₃, FeCl₃ verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Friedel-Crafts Katalysator AlCl₃ oder AlBr₃ verwendet.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Friedel-Crafts Katalysator in einer Menge von 1 bis 200 mol-%, insbesondere zwischen 33 und 110 mol-%, bezogen auf die Molmenge des eingesetzten Phenylalkanols, einsetzt.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkylierung bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C durchführt.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-3-phenylpropanol zusammen mit tert-Butylhalogenid, insbesondere tert-Butylchlorid in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators, insbesondere in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid zu 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanol umsetzt, und anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet und das gewünschte 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)propanol abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem gewünschten 2-Methyl-3-(3- oder 4-tert-butylphenyl)-propanol isomerisiert.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches das gewünschte m-substituierte Reaktionsprodukt abtrennt.

11. Verfahren zur Herstellung von Duftstoffen der Formel (VIII)



- 5 worin R₁ in m- oder p-Stellung an den Phenylring gebunden ist und C₁-C₅-Alkyl bedeutet und R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein unsubstituiertes Phenylalkanol der Formel (II)

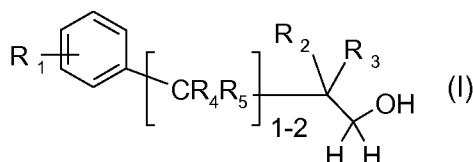


10

worin R₂, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel (VIII) angegebenen Bedeutungen haben zusammen mit einem C₁-C₅-Alkylhalogenid der Formel (III)

R₁-Hal (III),

- 15 worin R₁ die unter Formel (VIII) angegebene Bedeutung hat und Hal Halogen bedeutet, in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu einem m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol der Formel (I)



- 20 alkyliert, worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel (VIII) angegebenen Bedeutungen haben, und anschliessend das Reaktionsgemisch aufarbeitet und das erhaltene m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanol der Formel (I) abtrennt, vorzugsweise destillativ abtrennt, und die übrigen gebildeten Nebenprodukte in das Reaktionsgemisch zurückführt und diese in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators zu dem
- 25 gewünschten m- oder p-alkylsubstituierten Phenylalkanol isomerisiert, und anschliessend durch Oxidation oder Dehydrierung in das m- oder p-alkylsubstituierte Phenylalkanal der Formel (VIII) überführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/065466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/32 C07C29/56 C07C33/20 C07C45/29 C07C47/228
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

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 045 571 A1 (BUSH BOAKE ALLEN LTD [GB]) 10 February 1982 (1982-02-10) cited in the application examples page 1	1
A	----- JP 2 009830 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 12 January 1990 (1990-01-12) * abstract -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2011

Date of mailing of the international search report

14/02/2011

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

Kardinal, Siegmars

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/065466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0045571	A1	10-02-1982	DE 3171113 D1 01-08-1985
			DK 76693 A 28-06-1993
			DK 170370 B1 14-08-1995
			ES 8301868 A1 01-04-1983

JP 2009830	A	12-01-1990	JP 2526637 B2 21-08-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/065466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C29/32 C07C29/56 C07C33/20 C07C45/29 C07C47/228
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 045 571 A1 (BUSH BOAKE ALLEN LTD [GB]) 10. Februar 1982 (1982-02-10) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Seite 1	1
A	JP 2 009830 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 12. Januar 1990 (1990-01-12) * Zusammenfassung	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2011

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

Kardinal, Siegmar

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/065466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0045571	A1	10-02-1982	DE 3171113 D1 01-08-1985
			DK 76693 A 28-06-1993
			DK 170370 B1 14-08-1995
			ES 8301868 A1 01-04-1983

JP 2009830	A	12-01-1990	JP 2526637 B2 21-08-1996
