

(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. Juni 2012 (28.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/085013 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 11/21 (2006.01) C08C 19/08 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/073493

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Dezember 2011 (20.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10196233.0 21. Dezember 2010 (21.12.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TECHNISCHE UNIVERSITÄT

DARMSTADT [DE/DE]; Karolinenplatz 5, 64283 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLENIO, Herbert [DE/DE]; Erich-Kästner-Weg 3, 64625 Bensheim (DE). WOLF, Stefanie [DE/DE]; Pfälzerstr. 26, 67551 Worms (DE).

(74) Anwalt: STUMPF, Peter; Kerkrader Str. 3, 35394 Gießen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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).

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)

(54) Title: METHOD FOR THE ETHENOLYSIS OF POLYTERPENES AND DECOMPOSITION PRODUCTS OBTAINABLE THEREFROM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ETHENOLYSE VON POLYTERPENEN UND DARAUS ERHÄLTICHE ABBAUPRODUKTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the ethenolysis of acyclic polyterpenes which comprise trisubstituted double bonds. The polyterpene is reacted with a catalyst complex [(NHC)(NHC_{ewg})MeX₂(CHPh)] and [(NHC)(NHC_{ewg})MeX₂(3-phenylindenylid-1-ene)] in the presence of ethene. NHC and NHC_{ewg} are N-heterocyclic carbene ligands, where NHC is at least as rich in electrons as NHC_{ewg}, Me is Ru, Os or W, and X is selected from F, Cl, Br, I, CN, SCN, OCN, and NCO. The polyterpene is particularly advantageously selected from natural rubber, liquid natural rubber and squalene, or from vulcanized rubber, selected from used tires, used tire granules and powdered rubber. The invention provides, for the first time, decomposition products of the polyterpenes natural rubber, liquid natural rubber, squalene and vulcanized rubber, which can be produced with the aid of the method according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Ethenolyse von acyclischen Polyterpenen, die dreifach substituierte Doppelbindungen umfassen, bereit. Dabei wird das Polyterpen mit einem Katalysatorkomplex [(NHC)(NHC_{ewg})MeX₂(CHPh)] und [(NHC)(NHC_{ewg})MeX₂(3-phenylindenylid-1-en)] in Gegenwart von Ethen umgesetzt. NHC und NHC_{ewg} sind N-heterocyclische Carbenliganden, wobei NHC mindestens so elektronenreich wie NHC_{ewg} ist, Me steht für Ru, Os oder W und X ist ausgewählt aus F, Cl, Br, I, CN, SCN, OCN, NCO. Besonders vorteilhaft ist das Polyterpen ausgewählt aus Naturkautschuk, Liquid Natural Rubber und Squalen oder aus vulkanisiertem Kautschuk, ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl. Die vorliegende Erfindung stellt erstmals Abbauprodukte der Polyterpene Naturkautschuk, Liquid Natural Rubber, Squalen und vulkanisierten Kautschuk bereit, die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden können.

WO 2012/085013 A1

Verfahren zur Ethenolyse von Polyterpenen und daraus erhältliche Abbauprodukte

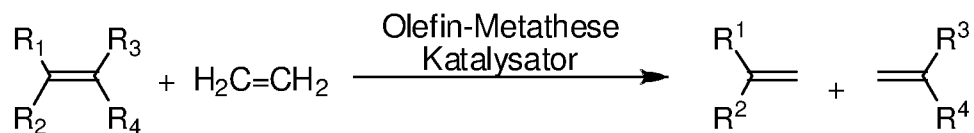
Beschreibung und Einleitung des allgemeinen Gebietes der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Gebiete organische Chemie, Organometallchemie und Polymerchemie.

Stand der Technik

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Entwicklung chemischer Verfahren zur Gewinnung von Chemikalien aus Biomasse enorm gestiegen. Aus diesem Grund wurden zahlreiche katalytische Reaktionen an Verbindungen aus Biomasse untersucht. Derzeit stellt die Umwandlung von Pflanzenölen, vor allem von Methyloleat oder Ethyloleat, das attraktivste Ziel für Olefinmetathesereaktionen dar. Zahlreiche Ansätze wie z.B. die Ethenolyse, die Kreuzmetathese und die Eninmetathese wurden mit Erfolg getestet.

Die Ethenolyse ist eine spezifische Variante der Olefin-Metathesereaktion zwischen einem internen Olefin und Ethen, mit der terminale Olefine gewonnen werden.



Die Ethenolyse von Pflanzenölen ist ein Beispiel für die Ethenolyse zweifach alkylierter Doppelbindungen. In der Regel wird hierbei Ölsäure eingesetzt, meist als entsprechender Ester. Olefin-Metathesereaktionen höher substituierter (dreifach oder vierfach alkylierter) Doppelbindungen sind erheblich erschwert, da die räumlich

anspruchsvolleren Substituenten die Ethenolyse erschweren. Unter einer dreifach-substituierten Doppelbindung versteht man eine C=C Doppelbindung, an die drei Nichtwasserstoffatome gebunden sind, typischerweise handelt es sich um eine Alkylgruppe CR₃, wobei es sich um R = H oder R = C oder beliebige andere Atome handeln kann.

Die US 2010 / 0022789 A1 beschreibt katalytische Zusammensetzungen für die Metathese ungesättigter Fettsäuren mit Olefinen und entsprechende Metatheseverfahren. Die katalytische Zusammensetzung umfasst dabei einen Ruthenium-Carben-Komplex vom Typ der Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen sowie die Metathese von Methyloleat sind offenbart. Es sind jedoch keine Metathesereaktionen an dreifach substituierten Doppelbindungen beschrieben.

Die WO 2008 / 010961 A1 beschreibt die Herstellung terminaler Alkene aus internen Alkenen und Ethen mittels Olefin-Metathese. Dabei werden Ruthenium- und Osmium-Katalysatoren des Grubbs II- und des Grubbs-Hoveyda-Typs eingesetzt. In den bevorzugten Ausführungsformen ist das interne Olefin ein Glycerid und/oder bei der Ethenolyse wird ein Keimöl zugegeben. Die Ausführungsbeispiele betreffen ausschließlich die Ethenolyse von Glyceriden bzw. Reaktionen in Gegenwart von Keimölen. Exemplarisch ist die Ethenolyse von Methyloleat zu Methyl-9-decenoat gezeigt.

Die WO 2008 / 046106 A2 beschreibt ebenfalls die Herstellung terminaler Alkene aus internen Alkenen mittels Olefin-Metathese. Es werden Grubbs II- und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren mit Ruthenium als Zentralatom eingesetzt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden ein olefinisches Substrat umfassend mindestens ein internes Olefin mit einem Kreuzmetathesepartner umfassend einen alpha-olefinischen Reaktanden in Gegenwart eines Ruthenium-Alkyliden-Metathesekatalysators unter Reaktionsbedingungen umgesetzt, die eine Kreuzmetathesereaktion gestatten, wobei die Reaktionstemperatur mindestens 35 °C beträgt. Bevorzugt handelt es sich bei den internen Olefinen um Glyceride, die optional ein (Keim-)Öl umfassen. Die Ausführungsbeispiele betreffen ausschließlich Fettsäuremethylester; Reaktionsprodukte der Ethenolyse sind 1-Decen, 2-Undecen, 3-Dodecen, Methyl-9-decenoat und Methyl-9-dodecenoat. Eine Ethenolyse von

Olefinen mit dreifach substituierten Doppelbindungen ist weder in dieser Schrift noch in der WO 2008 / 010961 A1 gezeigt.

Bei beiden genannten Schriften, d.h. bei WO 2008 / 010961 A1 und bei WO 2008 / 046106 A2 ist der Ruthenium-Carben-Komplex ein sog. NHC-Komplex, d.h. ein Komplex eines *N*-heterocyclischen Carbens. Bei keiner der beiden Schriften führt die Ethenolyse zu Abbauprodukten, die interne Olefine bzw. mehr als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten.

Einige der natürlich vorkommenden Verbindungen mit dreifach substituierten Doppelbindungen gehören zur Gruppe der Terpene. Die Terpene sind eine stark heterogene und sehr große Gruppe von chemischen Verbindungen, welche als sekundäre Inhaltsstoffe in Organismen natürlich vorkommen. Sie leiten sich formal vom Isopren ab und zeichnen sich dabei durch eine große Vielfalt an Kohlenstoffgerüsten und geringer Anzahl an funktionellen Gruppen aus. Die überwiegende Mehrzahl aller Terpene enthält dreifach substituierte Doppelbindungen. Es sind über 30.000 Terpene bekannt. Die meisten Terpene sind Naturstoffe, hauptsächlich pflanzlicher und seltener tierischer Herkunft. In der Natur kommen überwiegend Kohlenwasserstoff-, Alkohol-, Glycosid-, Ether-, Aldehyd-, Keton-, Carbonsäure- und Ester-Terpene vor, aber auch Vertreter weiterer Stoffgruppen sind unter den Terpenen zu finden. Die Terpene sind Hauptbestandteil der in Pflanzen produzierten ätherischen Öle.

Die Terpene kann man in Isopreneinheiten unterteilen, die die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen haben. Jede Isopreneinheit umfasst fünf Kohlenstoffatome. Terpene mit 5 Kohlenstoffatomen nennt man Hemiterpene (C_5), mit zehn Monoterpene (C_{10}), mit 15 Sesquiterpene (C_{15}), mit 20 Diterpene (C_{20}), mit 25 Sesterpene (C_{25}), mit 30 Triterpene (C_{30}) und mit 40 Tetraterpene (C_{40}). Terpene mit mehr als 8 Isopreneinheiten, also mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen, nennt man Polyterpene (größer als C_{40}).

Man unterscheidet zudem, ob die Isopreneinheiten *Kopf-Schwanz*, *Kopf-Kopf* oder *Schwanz-Schwanz* verbunden sind. Dies wird "Biogenetische Isoprenregel" genannt. Die Seite der Isopreneinheit, welche die Isopropylgruppe enthält, wird *Kopf* genannt, das Ende der Isopropyleinheit, welches unsubstituiert ist, wird *Schwanz*, im Sinne von Verknüpfungen der Einheiten zu längeren Bausteinen, genannt.

Wichtige natürlich vorkommende Terpene sind beispielsweise Naturkautschuk (ein Polyterpen) sowie Squalen (ein Triterpen). Naturkautschuk und Squalen enthalten dreifach substituierte Doppelbindungen.

5

Naturkautschuk ist eine Klasse elastischer Polymere, die vorzugsweise aus dem Milchsaft (Latex) oder den Blättern verschiedener tropischer Pflanzen gewonnen werden. Die wichtigste Quelle für Naturkautschuk ist der Kautschukbaum (*Hevea brasiliensis*), daneben auch beispielsweise der Balatabaum, der Breiapfelbaum, der

10 Guttaperchabaum oder die Guayulepflanze. Ein besonderes Merkmal von *Hevea brasiliensis*-Naturkautschuk, welches diesen von synthetischem Kautschuk (Polyisopren) unterscheidet, ist die hohe Stereoregularität (> 99,5 % cis-Doppelbindungen) des natürlichen Materials. Eine Variante des Naturkautschuks, Guttapercha, ist ebenfalls stereoregulär, enthält aber primär trans-Doppelbindungen.

15 Dies bedeutet, dass Abbaureaktionen (Ethenolyse) insbesondere für Naturkautschuk besonders nützlich sind, weil eine geringe Zahl stereochemisch genau definierter Produkte erwartet werden kann. Die Molekularmasse von *Hevea Brasiliensis*-Naturkautschuk bewegt sich typischerweise im Bereich von 100.000 – 1.000.000 g/mol. Wegen seines hohen Grades an Stereoregularität im Hinblick auf die

20 Geometrie der Doppelbindungen und der Kopf-Schwanz-Orientierung sollte Naturkautschuk eine wertvollere Quelle für Ethenolysereaktionen darstellen als synthetisch hergestellter Polyisopren-Kautschuk. Bei der Ethenolyse synthetisch hergestellten Polyisopren-Kautschuks kommt es aufgrund der im Vergleich zu Naturkautschuk signifikant geringeren Stereoregularität unweigerlich zur Bildung

25 zahlreicher isomerer Olefine. Die Ethenolyse von Naturkautschuk, d.h. von natürlichem cis-1,4-Polyisopren und von natürlichem trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha), sollte wegen seiner hohen Stereoregularität zu einer deutlich geringeren Zahl von unterschiedlichen Abbauprodukten und weniger Isomeren führen. Im Stand der Technik ist eine derartige Ethenolyse mit wenigen, definierten

30 Abbauprodukten bislang allerdings unbekannt.

Squalen ist ein Triterpen, enthält also sechs Isopreneinheiten. Je drei dieser Isopreneinheiten sind zu Sesquiterpenen mit Kopf-Schwanz-Orientierung verknüpft, und die beiden Sesquiterpeneinheiten sind in Schwanz-Schwanz-Orientierung

miteinander verbunden. Squalen wird von allen höheren pflanzlichen und tierischen Organismen produziert. Es spielt beispielsweise bei der Biosynthese von Cholesterin, Steroidhormonen und Vitamin D eine wichtige Rolle und ist ein wesentlicher Bestandteil der Hautlipide. Die Aufarbeitung verschiedener Öle, insbesondere von Olivenöl und Haifischleberöl, stellt die wichtigste Quelle für Squalen dar.

Terpene sind vielfach biologisch und pharmakologisch interessant. Sie können als umweltfreundliche Insektizide verwendet werden, indem sie als Pheromone Insekten in Fallen locken. Außerdem wirken viele antimikrobiell. Viele Terpene werden als Geruchs- oder Geschmacksstoffe in Parfums und kosmetischen Produkten eingesetzt. Bislang ist jedoch nur ein Bruchteil der theoretisch denkbaren Terpene tatsächlich existent und charakterisiert.

In A Alimuniar, MA Yarmo, MZ Ab.Rahman, S Kohjiya, Y Ikeda, S Yamashita: „Metathesis degradation of natural rubber“, Polym Bull 1990, 23, 119-126 und in KB Wagener, RD Puts, DW Smith jr.: „Acyclic diene metathesis depolymerization of elastomers“, Macromol Chem Rapid Commun 1991, 12, 419-425 wird der teilweise Abbau von Naturkautschuk in Gegenwart von Wolfram-basierten Katalysatoren und Ethen beschrieben, wobei nicht genau bestimmbar Gemische entstehen.

Andere bekannte Polymerethenolysen sind bisher auf disubstituierte Olefine oder Polyisoprene in verschiedenen Gummimischungen beschränkt. Dies ist beispielsweise in SW Craig, JA Manzer, EB Coughlin: „Highly Efficient Acyclic Diene Metathesis Depolymerization Using a Ruthenium Catalyst Containing a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand“, Macromolecules 2001, 34, 7929-7931 beschrieben. Der bislang nur geringe Erfolg bei der Ethenolyse von Naturkautschuk scheint auf die geringere Reaktivität der dreifach alkylierten Doppelbindungen im Vergleich zu den zweifach substituierten in Ölsäure zurückzuführen zu sein, während die sekundären Metathesereaktionen der bei der Ethenolyse entstehenden terminalen Olefine offenbar nicht gehemmt wird. Dies ist in S Fomine, MA Tlenkopatchev: „Organometallic Computational Modeling of Renewable Molecules. Ruthenium Alkylidene-Mediated Metathesis of Trialkyl-Substituted Olefins“, Organometallics 2010, 29, 1580-1587 beschrieben.

Eine neue Generation von Katalysatoren, die den Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren strukturell ähneln, sind die Verbindungen $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$. Dabei steht NHC für eine vergleichsweise elektronenreiche *N*-heterocyclische Carbengruppierung, und NHC_{ewg} repräsentiert eine relativ elektronenarme *N*-heterocyclische Carbengruppierung. „Relativ elektronenreich“ bzw. „relativ elektronenarm“ bezieht sich dabei auf die jeweils andere NHC-Gruppierung: Der NHC-Ligand ist also elektronenreicher als der NHC_{ewg} -Ligand. Der Index „ewg“ bedeutet im Allgemeinen „electron withdrawing group“, d.h. „elektronenziehende Gruppe“. Im Falle der Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren wird der Index „ewg“ jedoch vor allem verwendet, um den elektronenärmeren NHC-Liganden zu kennzeichnen. Dem Fachmann ist bekannt, dass Elektronenreichtum bzw. Elektronenarmut einer chemischen Struktur von Polarisierungseffekten der beteiligten Atome, Substituenten und funktionellen Gruppen abhängen. Für ein Reaktandmolekül RY umfasst der Polarisierungseffekt der Gruppe R alle Vorgänge, durch die ein Substituent die elektrostatischen Kräfte verändert, die am Reaktionszentrum Y wirksam sind, und zwar im Vergleich zu einem Standard R^0Y . Diese Kräfte können beeinflusst werden

a) von Ladungstrennungen, die durch unterschiedliche Elektronegativitäten der beteiligten Atome zustande kommen (wodurch Dipole vorliegen),

b) durch das Vorliegen von Unipolen oder

c) durch Elektronendelokalisation.

Bei den Verbindungen $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$ stellen NHC und NHC_{ewg} Reaktandmoleküle gemäß obiger Definition dar. Dabei üben die Gruppen R der relativ elektronenarmen NHC_{ewg} -Gruppierung einen stärker positiv polarisierenden Effekt auf das Reaktionszentrum dieser Gruppierung aus, als es die Reaktanden R der relativ elektronenreichen NHC-Gruppierung mit deren Reaktionszentrum tun.

In T Vorfalt, S Leuthäuser, H Plenio: „An $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$ Complex for the Efficient Formation of Sterically Hindered Olefins by Ring-Closing Metathesis“, Angew Chem Int Ed 2009, 48, 5191-5194 und in V Sashuk, LH Peeck, H Plenio: „ $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$ Complexes with Modified NHC_{ewg} Ligands for Efficient Ring-Closing Metathesis Leading to Tetrasubstituted Olefins“, Chem Eur J 2010, 16, 3983-3993 ist die Herstellung solcher Katalysatoren sowie deren

Verwendung für die Ringschlussmetathese von 1, ω -Dienen zu tetrasubstituierten Cycloolefinen beschrieben. In der Publikation von Sashuk et al. wird darauf hingewiesen, dass der NHC_{ewg}-Ligand, d.h. der elektronenarme Ligand, in aller Regel als Abgangsgruppe fungiert, deren Abspaltung zur Aktivierung des Katalysators führt.

In LH Peeck, H Plenio: „Synthesis and RCM Activity of [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene)] Complexes“, Organometallics 2010, 29, 2761-2766 und in S Wolf, H Plenio: „Facile synthesis of [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(CHPh)] complexes“, J Org Chem 2010, 695, 2418-2422 werden die Synthese weiterer NHC-NHC_{ewg}-Komplexe des Rutheniums sowie deren Verwendung für die Ringschlussmetathese offenbart.

Des Weiteren kennt der Stand der Technik Metathesereaktionen zum Recycling von Gummi aus Altreifen. in E Thorn-Csànyi, J Dehmel, J Hammer, H-D Luginsland, JU Zilles: „Quantitative Bestimmung der Kautschuk-Komponenten in vulkanisierten Mehrkomponentenmischungen.“ KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 1995, 48, 88-93 wird eine Analysenmethode beschrieben, die es gestattet, Kautschukkomponenten quantitativ zu bestimmen, und zwar auch dann, wenn sie vulkanisiert sind und in Mehrkomponenten-Mischungen mit Zusätzen (Ruß, Mineralöl etc.) vorliegen. Die Methode beruht auf der metathetischen Spaltung des vulkanisierten Kautschuks (diese erfolgt an den Doppelbindungen) und gaschromatographischer Untersuchung der niedermolekularen Bruchstücke.

In E Thorn-Csànyi,: “Quantitative metathetic degradation of rubbers and sulfur crosslinked rubbers – including tires.” Rubber Chem Technol 1994, 67, 786-796 werden Metathesereaktionen mit Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer und Gummi aus Altreifen beschrieben. Es werden Wolframkatalysatoren vom Grubbs- und Schrock-Typ verwendet. Bei den in dieser Metathese verwendeten Olefinen handelte es sich um Hexene.

In beiden genannten Arbeiten von Thorn-Csànyi wird gezeigt, dass man mit Alkenen Altgummi spalten kann. Es wurde kein Ethen verwendet, sondern höhere Alkene mit mehreren Kohlenstoffatomen. Ethen ist für Metathese-Reaktionen ein schwieriges Edukt, so dass das Gelingen einer Metathese mit Olefinen, die mehrere Kohlenstoffatome aufweisen, nicht bedeutet, dass eine Ethenolyse ebenso

durchführbar ist. Technisch sind die Produkte einer Ethenolyse, d.h. einer Metathesereaktion mit Ethen als Olefin, aber wertvoller als Metatheseprodukte, bei denen ein höheres Olefin eingesetzt wurde. Darüberhinaus enthalten die von Thorn-Csànyi verwendeten Katalysatoren Molybdän oder Wolfram als Zentralatom und sind

5 feuchtigkeitsempfindlich, was ihre Verwendung einschränken kann.

Bislang kennt der Stand der Technik jedoch kein Verfahren, dass die Ethenolyse von Polyterpenen mit dreifach substituierten Doppelbindungen erlaubt.

Aufgabe

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Ethenolyse von acyclischen Polyterpenen, die dreifach substituierte Doppelbindungen umfassen, sowie daraus
5 erhältliche Abbauprodukte bereitzustellen.

Lösung der Aufgabe

- 10 Die Aufgabe, ein Verfahren zur Ethenolyse von acyclischen Polyterpenen, die dreifach substituierte Doppelbindungen umfassen, bereitzustellen, wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren umfassend die Schritte:
- a) Inkontaktbringen eines Polyterpens mit einem Katalysatorkomplex ausgewählt aus $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(\text{CHPh})]$ und $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(3\text{-phenylindenylid-1-en})]$ in einem druckfesten Reaktor, worin
- 15 – NHC und NHC_{ewg} für *N*-heterocyclische Carbenliganden stehen, wobei NHC mindestens so elektronenreich wie NHC_{ewg} ist,
- Me ausgewählt ist aus Ru, Os und W,
- X ausgewählt ist aus F, Cl, Br, I, CN, SCN, OCN, NCO,
- 20 b) Spülen des Reaktors mit Schutzgas,
- c) Spülen des Reaktors mit Ethen,
- d) Reaktion des Gemisches aus Polyterpen und Katalysatorkomplex mit Ethen bei einem Ethendruck von 1 bis 100 bar und einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C für 15 min bis 50 h,
- 25 e) Beenden der Ethenzugabe, Abkühlen auf Raumtemperatur und ggf. Entspannen auf Umgebungsdruck,
- f) optional Auftrennen der erhaltenen Spaltprodukte.
- 30 Überraschend wurde gefunden, dass Polyterpene, die dreifach substituierte acyclische Doppelbindungen umfassen, mittels Ethenolyse abbaubar sind, sofern die Ethenolyse in Gegenwart der oben beschriebenen Katalysatoren und unter den oben aufgeführten Reaktionsbedingungen stattfindet. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die weitgehende Unterdrückung der sekundären Metathesereaktion der

Vinylendgruppen und liefert im Gegensatz zu bisher bekannten Ethenolysereaktionen von Terpenen eine vergleichsweise kleine Anzahl von Abbauprodukten.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren, die daraus erhältlichen Abbauprodukte sowie deren Verwendung sind nachfolgend erläutert.

Die Erfindung ist nicht auf eine der nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern in vielfältiger Weise abwandelbar.

10

Sämtliche aus den Ansprüchen und der Beschreibung hervorgehenden Merkmale und Vorteile, einschließlich konstruktiver Einzelheiten, räumlicher Anordnungen und Verfahrensschritten, können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich sein.

15

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Katalysatorkomplexe ausgewählt aus $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(\text{CHPh})]$ und $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(3\text{-phenylindenylid-1-en})]$ eingesetzt, worin Ph für eine Phenylgruppe steht. Dabei stehen NHC und NHC_{ewg} für
- 20 *N*-heterocyclische Carbenliganden, wobei NHC mindestens so elektronenreich wie NHC_{ewg} ist. Elektronenschiebende Gruppen sind dabei funktionelle Gruppen mit einem positiven induktiven und/oder positiven mesomeren Effekt (+I-Effekt, +M-Effekt). Derartige Substituenten erhöhen die Elektronendichte der Nachbaratome über eine oder mehrere chemische Bindungen, wobei die Erhöhung der
- 25 Elektronendichte der Nachbaratome mit steigender Distanz vom elektronenschiebenden Substituenten abnimmt. Atome oder Atomgruppen, deren Elektronendichte durch elektronenschiebende Substituenten erhöht ist, nennt man „elektronenreich“. Analog sind elektronenziehende Gruppen funktionelle Gruppen mit einem negativen induktiven und/oder negativen mesomeren Effekt (-I-Effekt, -M-
- 30 Effekt). Sie verringern die Elektronendichte der Nachbaratome über eine oder mehrere chemische Bindungen, und auch der elektronenziehende Effekt auf die Nachbaratome nimmt mit steigender Distanz vom elektronenziehenden Substituenten ab. Während allen Substituenten (außer dem Wasserstoff-Atom als Referenzgruppe) ein induktiver Effekt zugeschrieben werden kann, liegt ein

mesomerer Effekt nicht zwingend vor. Der mesomere Effekt eines Substituenten kann in die gleiche Richtung weisen wie sein induktiver Effekt, die Effekte können aber auch gegenläufig sein. Trägt eine chemische Verbindung mehrere funktionelle Gruppen, so hängen Elektronenreichtum bzw. Elektronenarmut dieser Verbindung vom Gesamteinfluss aller Substituenten ab.

Die Veränderung der Elektronendichte eines Atoms durch induktive oder mesomere Effekte von Nachbarsubstituenten bezeichnet man auch als Polarisation.

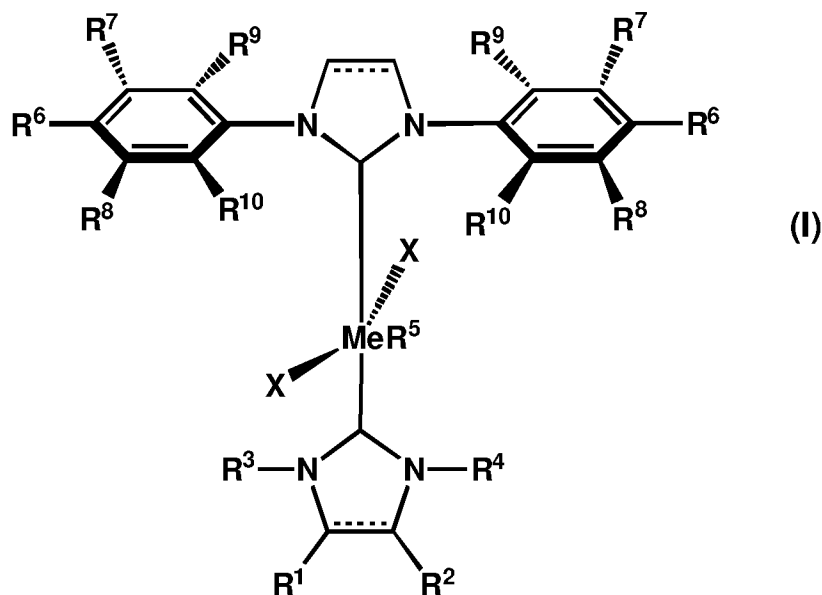
Tabellenwerke, in denen die Stärke der induktiven und – so vorhanden – mesomeren Effekte verschiedener Substituenten aufgeführt sind, sind dem Fachmann bekannt.

„NHC ist mindestens so elektronenreich wie NHC_{ewg} “ bedeutet erfindungsgemäß, dass Elektronenreichtum bzw. Elektronenarmut der beiden *N*-heterocyclischen Carbene relativ zueinander zu betrachten sind: Die Elektronendichte der Gruppierung N-C-N ist im Liganden NHC mindestens so hoch wie im Liganden NHC_{ewg} , und zwar unabhängig von absoluten Zahlenwerten der Elektronendichte. Es ist auch möglich, dass der Ligand NHC_{ewg} gar keinen elektronenziehenden Substituenten trägt, denn solange der Ligand NHC elektronenreicher ist, ist NHC_{ewg} der elektronenärmere Carbenligand gemäß obiger Definition.

Vorteilhaft ist NHC elektronenreicher als NHC_{ewg} .

In den erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorkomplexen ist das Metall Me ausgewählt aus Ru, Os und W. Der Ligand X ist ein Halogenid oder Pseudohalogenid, ausgewählt aus F, Cl, Br, I, CN, SCN, OCN, NCO.

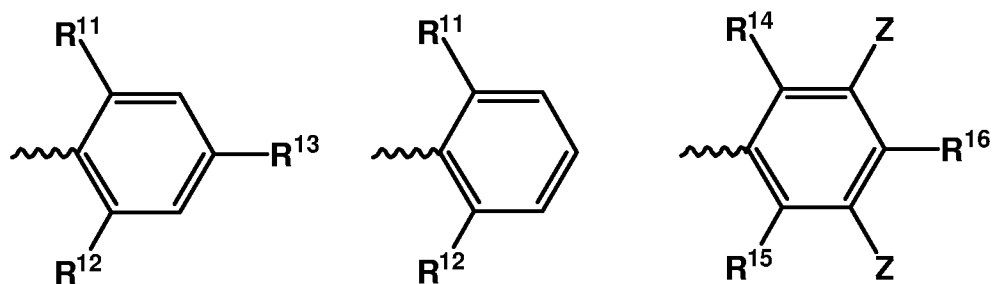
In einer vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorkomplexen um Verbindungen der Formel (I):



5 worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -OCN, -NCO, -NO₂ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, stehen,

10 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für -H, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Gruppe ausgewählt aus



stehen, worin

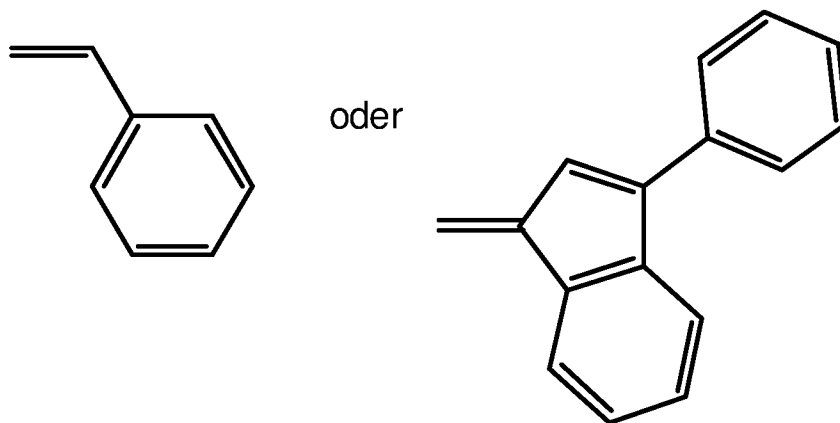
15 R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -OCN, -NCO, -NO₂ oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen,

R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für -H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen

20 und

Z für $-\text{NO}_2$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ stehen,

R^5 für eine Gruppe



5 steht,

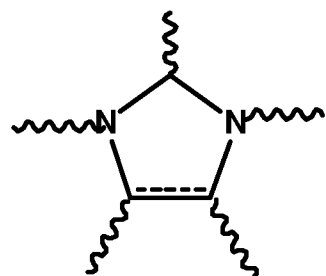
R^6 für $-\text{H}$ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

10 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{OCN}$, $-\text{NCO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

15 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und

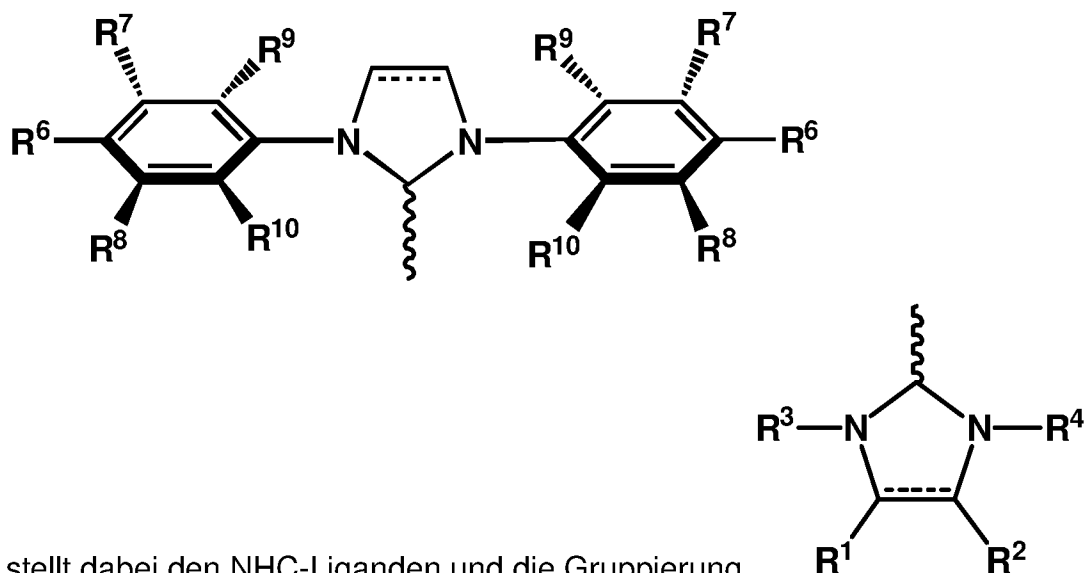
Me für Ru, Os oder W steht,

X für ein Halogen oder Pseudohalogen steht, ausgewählt aus $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{OCN}$, $-\text{NCO}$ und



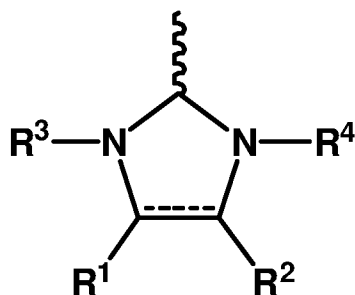
20 für einen Imidazolidin- oder 2,3-Dihydroimidazolrest steht.

Die Gruppierung



stellt dabei den NHC-Liganden und die Gruppierung den NHC_{ewg}-Liganden dar.

- 5 Die gestrichelte Linie zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 des NHC_{ewg}-Liganden bedeutet dabei, dass diese beiden Kohlenstoffatome über eine C-C-Einfachbindung (Imidazolidinrest) oder eine C=C-Doppelbindung (2,3-Dihydroimidazolrest) miteinander verbunden sind.
- 10 Der erfindungsgemäß einzusetzende Katalysatorkomplex wird während des erfindungsgemäßen Verfahrens aktiv, indem die NHC_{ewg}-Gruppe abdissoziiert. Dabei handelt es sich um die Gruppierung



der erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorkomplexe.

- 15 Der Rest des Katalysatorkomplexes, der nach der Abspaltung der NHC_{ewg}-Gruppe übrig bleibt, ist die katalytisch aktive Spezies. Es konnte gezeigt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren umso besser funktioniert, je langsamer die NHC_{ewg}-Gruppe abgespalten wird. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann auch als sogenannte latente Katalysatoren bekannt (S. Monsaert, A. L. Vila, R. Drozdak, P. V. D. Voort, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3360-3372). Diese
- 20

Katalysatoren zeichnen sich bei Raumtemperatur durch eine kaum vorhandene katalytische Aktivität aus und werden erst z. B. durch Temperaturerhöhung aktiviert.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Ethenolyse zum Abbau natürlich vorkommender acyclischer Polyterpene mit dreifach substituierten Doppelbindungen mittels Ethen durch Olefin-Metathesekatalysatoren. Es ist aber auch für andere acyclische Terpene mit dreifach substituierten Doppelbindungen geeignet. Natürlich vorkommende Polyterpene mit dreifach substituierten
- 10 Doppelbindungen sind insbesondere Naturkautschuk und Squalen.

Der Stand der Technik kennt bislang kein Verfahren, das den Abbau von Polyterpenen mit dreifach substituierten acyclischen Doppelbindungen zu Verbindungen gemäß Anspruch 10 ermöglicht.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyterpen umfassend dreifach substituierte acyclische Doppelbindungen ausgewählt aus Naturkautschuk, Squalen und Liquid Natural Rubber. Squalen besitzt die Summenformel $C_{30}H_{50}$ und ist damit ein Triterpen, während Polyterpene gemäß der allgemein üblichen Definition mindestens 40 Kohlenstoffatome umfassen. Im
- 20 Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff „Polyterpen“ jedoch auch Squalen. Der Begriff „Naturkautschuk“ umfasst dabei sowohl natürliches cis-1,4-Polyisopren als auch natürliches trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha). Liquid Natural Rubber wird industriell hergestellt durch den kontrollierten Abbau von Naturkautschuk mit chemischen Reagenzien (z.B. Phenylhydrazin in Gegenwart von
- 25 Luftsauerstoff). Dabei entstehen Kautschukmoleküle mit verkürzter Kettenlänge bzw. verringerter Molekularmasse. Typische kommerziell verfügbare Produkte weisen Molekularmassen im Bereich von 30.000 bis 60.000 g/mol auf.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyterpen
- 30 um vulkanisierten Kautschuk ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, 1-Butyl, 2-

Butyl, tert.-Butyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl sowie allen Isomeren von Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl.

5

Dem Fachmann ist bekannt, dass cyclische Alkyl- und Alkenylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome enthalten müssen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter „ringförmigen“ Gruppen solche Gruppen verstanden, bei denen alle Kohlenstoffatome an der Ringbildung beteiligt sind. „Cyclische“ Gruppen können darüber hinaus optional noch acyclische Kohlenstoffatome enthalten. Ringförmige Alkylgruppen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl-, Tetradecenyl-, Pentadecenyl-, Hexadecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Nonadecenyl- und Eicosylringe. Handelt es sich bei den Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 und R^8 um cyclische Alkylgruppen, so werden diese ausgewählt aus den genannten ringförmigen Alkylgruppen, die keine weiteren Substituenten tragen, und aus den genannten ringförmigen Alkylgruppen, welche ihrerseits an eine oder mehrere acyclische Alkylgruppen gebunden sind. Im letztgenannten Fall kann die Bindung der cyclischen Alkylgruppe an die Phenylgruppe (im Falle von R^6) bzw. an ein Stickstoff- oder Kohlenstoffatom des Imidazolidin- oder 2,3-Dihydroimidazolrings (im Falle von R^1 , R^2 , R^3 und R^4) über ein cyclisches oder ein acyclisches Kohlenstoffatom der cyclischen Alkyl- oder Alkylengruppe erfolgen. Cyclische Alkylgruppen enthalten gemäß obiger Definition des Begriffes „Alkylgruppe“ ebenfalls insgesamt maximal 20 Kohlenstoffatome.

25

Handelt es sich bei R^9 und R^{10} um eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, so ist diese ausgewählt aus Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl und tert.-Butyl.

Das Zentralatom Me des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorkomplexes ist ausgewählt aus Ruthenium, Osmium und Wolfram. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Zentralatom Me um Ruthenium.

30

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der Rest R^6 des Katalysatorkomplexes ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, die Reste R^7 und R^8 sind Wasserstoffatome und die Reste R^9 und R^{10} stellen Methylgruppen dar.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt aus $-H$, $-Cl$, $-NO_2$, $-CN$ und 3,5-Dinitro-2,4,6-trimethylphenyl.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl-, Ethyl- und Isopropylgruppen.

- Besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt aus $-H$, $-Cl$, $-NO_2$, $-CN$ und 3,5-Dinitro-2,4,6-trimethylphenyl, und die Reste R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl-, Ethyl- und
15 Isopropylgruppen.

- Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das Polyterpen und der Katalysatorkomplex in einem druckfesten Reaktor miteinander in Kontakt
20 gebracht. Dabei kann das Terpen im Reaktor vorgelegt und anschließend der Katalysator zugefügt werden oder umgekehrt, oder beide können gleichzeitig zugegeben werden. Bei gleichzeitiger Zugabe von Terpen und Katalysator in den druckfesten Reaktor kann die Reaktionsführung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann vorteilhaft in einem
25 Membranreaktor durchgeführt werden.

- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Polyterpen und Katalysatorkomplex ohne Zusatz eines Lösungsmittels miteinander in Kontakt gebracht und anschließend gemäß den Schritten b) bis f) des erfindungsgemäßen
30 Verfahrens weiter verarbeitet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Polyterpen und/oder Katalysator mit einem Lösungsmittel versetzt, bevor sie miteinander in Kontakt gebracht werden.

Handelt es sich bei dem Polyterpen um Naturkautschuk oder Squalen, so sollten sich die verwendeten Lösungsmittel vor allem dadurch auszeichnen, dass sie die entsprechenden Terpene gut lösen können. „Gut lösen“ bedeutet hierbei, dass die Konzentration des Polyterpens in der Lösung mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% beträgt.

Handelt es sich bei dem Polyterpen um vulkanisierten Kautschuk, so wird er in dieser Ausführungsform mit einem Lösungsmittel gemischt, wobei vulkanisierter Kautschuk nicht löslich im Sinne obiger Definition von „gut lösen“ ist. Dabei sind Mischungen aus Lösungsmittel und vulkanisiertem Kautschuk mit mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% vulkanisiertem Kautschuk vorteilhaft.

Handelt es sich bei dem eingesetzten Polyterpen um Naturkautschuk oder Squalen, so sind unpolare Lösungsmittel besonders vorteilhaft. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise, aber nicht erschöpfend, lineare oder cyclische Alkane wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan und Cycloheptan, Aromaten wie Benzol, Hexadeuterobenzol und Toluol, Organocarbonate wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, Ether wie Diethylether und Tetrahydrofuran, Tetramethylsilan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlormethan, Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan sowie perfluorierte Kohlenwasserstoffe wie Hexafluorbenzol sowie Gemische der genannten Lösungsmittel. Dem Fachmann ist bekannt, welche Lösungsmittel Naturkautschuk, Squalen und auch andere Polyterpene gut lösen. Er kann dieses Wissen anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

Handelt es sich bei dem eingesetzten Polyterpen um vulkanisierten Kautschuk ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl, so ist es besonders vorteilhaft, dieses Polyterpen mit einem der oben genannten Lösungsmittel zu mischen.

Die genannten Lösungsmittel und deren Gemische eignen sich auch zum Lösen des Katalysators. Werden sowohl Polyterpen als auch Katalysator vor dem Inkontaktbringen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder mit diesen gemischt, so ist es vorteilhaft, aber nicht zwingend erforderlich, für beide dasselbe Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch zu verwenden. Wird das Polyterpen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder mit

diesem gemischt, so beträgt seine Konzentration in der Lösung 0,1 bis kleiner als 100 Gew.-%, wobei eine Lösung mit 100 Gew.-% Polyterpen dem reinen Polyterpen ohne Lösungsmittel entspricht.

5 Vorzugsweise wird das Polyterpen mit so viel Katalysator in Kontakt gebracht, dass pro Doppelbindung 0,001 bis 0,1 mol-% Katalysator vorliegen. Besonders vorteilhaft sind 0,01 bis 0,1 mol-% Katalysator pro Doppelbindung, in gelöster Form oder als Reinstoff.

10 Der Begriff „Reaktor“ steht für einen abgegrenzten Raum (Behältnis, Behälter), in dem gezielte Vorgänge unter definierten Bedingungen ablaufen. „Druckfeste“ Reaktoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Behältnisse, die Drücken bis zu max. 100 bar standhalten. Die erforderliche Druckfestigkeit des gewählten Reaktors hängt vom gewählten Druck bei der anschließenden Reaktion mit Ethen gemäß Schritt c) ab; der Reaktor muss diesem Druck standhalten. Derartige Reaktoren sind
15 dem Fachmann bekannt. Es kann sich beispielsweise um druckfeste Glas- oder Edelstahlreaktoren handeln.

Wird die Ethenolyse mit einer Lösung des Polyterpens oder einem Gemisch aus Polyterpen und Lösungsmittel durchgeführt, so muss die Lösung oder das Gemisch
20 vor Beginn der Ethenolyse entgast werden. Dies kann geschehen, indem bereits beim Herstellen der Lösung bzw. des Gemisches aus Terpen und Lösungsmittel entgastes Lösungsmittel eingesetzt wird. Alternativ kann auch zuerst die Herstellung der Polyterpenlösung bzw. des Gemisches aus Polyterpen und Lösungsmittel erfolgen und anschließend entgast werden.

25 Vor Beginn der Ethenolyse, d.h. vor bevor Ethen zugeführt und der Reaktor erwärmt wird, sollte fast kein Sauerstoff mehr im Reaktor vorhanden sein. Dies bedeutet, dass der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre im Reaktor durch Spülen mit Schutzgas verringert werden muss. Vorteilhaft beträgt der Sauerstoffgehalt im Reaktor nach
30 dem Spülen weniger als 1 Vol.-%. Geeignete Schutzgase sind Helium, Neon, Argon, Xenon und Stickstoff. Besonders vorteilhaft sind Argon und Stickstoff.

Optional kann das Polyterpen wie oben beschrieben in einem Lösungsmittel gelöst oder mit diesem gemischt werden, wobei auch die Herstellung dieser Lösung bzw. des Gemisches aus Polyterpen und Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre

erfolgen kann. Gleiches gilt für die optionale Herstellung einer Katalysatorlösung. Entscheidend ist die Verwendung von Schutzgas lediglich, um den Sauerstoffgehalt im Reaktor vor Beginn der Ethenolyse wie angegeben zu verringern. Zuvor kann optional Schutzgas verwendet werden, es muss vor der Ethenolyse jedoch nicht
5 zwingend eingesetzt werden.

Nach dem Spülen mit Schutzgas wird der Reaktor mit Ethen gespült, um Reste anderer Gase zu entfernen.

10 Gemäß Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Ethenolyse bei einem Ethendruck von 1 bis 100 bar und einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C für 15 min bis 50 h durchgeführt.

Der Ethendruck beträgt vorteilhaft 3 bis 20 bar.

15 Handelt es sich bei dem Polyterpen um Naturkautschuk, Squalen oder Liquid Natural Rubber, so wird das Verfahren in einer Ausführungsform vorteilhaft bei Reaktionstemperaturen von 100 °C bis 120 °C, einem Ethendruck von 3 bis 20 bar und einer Reaktionszeit von 1 h bis 4 h durchgeführt. In einer ganz besonders vorteilhaften Ausführungsform wird das Verfahren im Falle von Naturkautschuk, Squalen oder Liquid Natural Rubber bei Reaktionstemperaturen von 80 °C bis
20 120 °C, einem Ethendruck von 3 bis 20 bar und einer Reaktionszeit von 1 h bis 50 h durchgeführt.

Handelt es sich bei dem Polyterpen um vulkanisierten Kautschuk ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl, so wird das Verfahren vorteilhaft bei
25 Reaktionstemperaturen von 80 °C bis 120 °C, einem Ethendruck von 3 bis 20 bar und einer Reaktionszeit von 40 h bis 50 h durchgeführt.

Eine Reaktionskontrolle ist beispielsweise mittels Gaschromatographie (GC) möglich. Nach beendeter Reaktionszeit wird die Ethenzugabe beendet, dann wird der Reaktor
30 auf Raumtemperatur abgekühlt und ggf. auf Umgebungsdruck entspannt. Unter „Umgebungsdruck“ ist dabei der der Luftdruck im den Reaktor umgebenden Raum zu verstehen.

Optional können die erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Destillation, durch Nanofiltration (SNRF, solvent resistant nanofiltration) oder Ultrafiltration.

- 5 Es ist festzuhalten, dass die erfindungsgemäße Ethenolyse erst bei Temperaturen größer oder gleich 50 °C und in Gegenwart von Ethen beginnt. Zweckmäßig wird die Reaktion im oben angegebenen Temperaturbereich von 60 °C bis 150 °C durchgeführt.

- Die Menge des eingesetzten Katalysatorkomplexes regelt die Produktverteilung. Bei
10 hoher Katalysatorbeladung werden alle dreifach substituierten Doppelbindungen in terminale Doppelbindungen umgewandelt. Im Falle von Naturkautschuk würde dies bedeuten, dass ausschließlich 2-Methyl-hexa-1,5-dien erzeugt wird. Um beispielsweise bevorzugt Dimere oder Trimere gemäß Anspruch 1 zu erhalten, wird die Katalysatormenge so angepasst, dass die gewünschten Produkte bevorzugt
15 generiert werden. Der Fachmann kann die hierfür notwendige Katalysatormenge anhand seines Fachwissens leicht selbst ermitteln, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

- Besonders vorteilhaft ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in
20 einem Membranreaktor. Wenn kein Membranreaktor eingesetzt wird, liefert das erfindungsgemäße Verfahren ein Gemisch von Spaltprodukten. Will man bevorzugt Spaltprodukte innerhalb bestimmter Molekulargewichtsgrenzen erhalten, so kann man den Membranreaktor derart konfigurieren, dass Moleküle, die unterhalb dieser Grenze liegen, durch die Membran hindurchtreten und aus dem Reaktor heraus
25 geschleust werden können. Größere Moleküle verbleiben im Reaktionsraum. Dieses schonende Verfahren gestattet es weiterhin, unzureichend gespaltene Produkte durch Zugabe von Katalysator abzubauen, so dass insgesamt eine Anreicherung der Moleküle erfolgt, die innerhalb des gewünschten Molekulargewichtsbereiches liegen.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Ethenolyse zum Abbau natürlich vorkommender acyclischer Polyterpene umfassend dreifach substituierte Doppelbindungen. Noch besser eignet es sich für den Abbau von vulkanisiertem Kautschuk aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl. Es ist

aber auch für den Abbau anderer acyclischer Polyterpene mit dreifach substituierten Doppelbindungen geeignet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ethenolyse von Altgummi (vulkanisiertem Kautschuk) gegenüber dem analogen, ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zur Ethenolyse von Naturkautschuk sind:

- a) die Produkte (oligomere Isoprene) entstehen in höherer Reinheit;
- b) die erforderliche Katalysatorbeladung zur Spaltung der Polymerketten ist kleiner;
- c) das Ausgangsmaterial für die Ethenolysereaktion (Altgummi anstelle von Naturkautschuk) ist deutlich preiswerter;
- d) die entstehenden oligomeren Isoprene sind kurzkettiger und lassen sich damit durch eine weitere Ethenolysereaktion zu sehr kurzkettigen Isoprenen spalten, die destillativ gereinigt werden können,
- e) niedrigere Reaktionstemperaturen (80°C anstelle von 120°C) sind vorteilhaft, allerdings auf Kosten deutlich verlängerter Reaktionszeiten.

Reifengummi in verschiedenen Darbietungsformen (Reifenprobe sowie Altreifengranulat und Gummimehl in verschiedener Korngröße überwiegend aus LKW-Reifen gewonnen) wurde untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Dabei lassen sich in der Regel 50 Gew.-% des eingesetzten Reifenmaterials aus dem Granulat bzw. dem Gummimehl in Form löslicher Ethenolyseprodukte gewinnen. Für die zerschnittenen Reifenproben ist die isolierte Produktmenge etwas kleiner, vermutlich weil die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche des Materials deutlich geringer ist.

Schwefel, welches normalerweise als effizientes Katalysatorgift wirkt, stellt für die hier beschriebenen Reaktionen kein nennenswertes Problem dar. Der Schwefelgehalt im Altreifen wurde bestimmt. Weitere Reifen-typische Zuschlagsstoffe behindern die Depolymerisationsreaktionen ebenfalls nicht. In der Regel werden die nicht zur Reaktion kommenden unlöslichen Komponenten durch Zentrifugation oder Filtration abgetrennt, denn die niedermolekularen Ethenolyseprodukte sind in den zur Reaktion verwendeten Lösungsmitteln löslich.

Natürlich vorkommende acyclische Polyterpene mit dreifach substituierten Doppelbindungen sind insbesondere Naturkautschuk und Squalen. Der Begriff „Naturkautschuk“ umfasst dabei sowohl cis- als auch trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha) natürlichen Ursprungs.

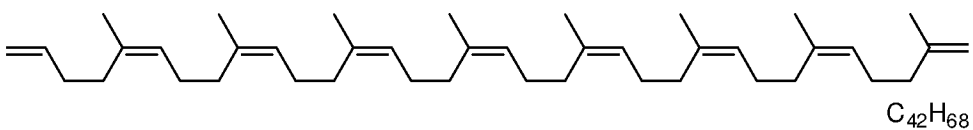
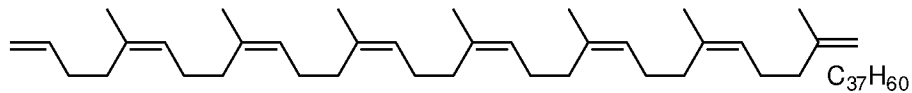
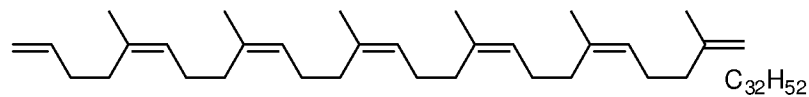
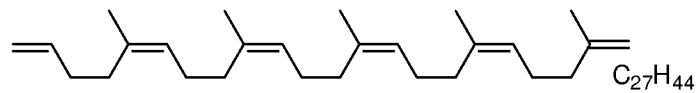
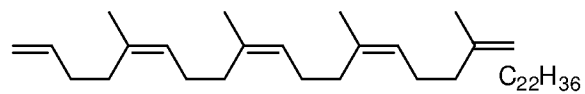
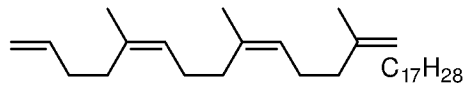
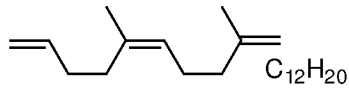
Liquid Natural Rubber wird industriell hergestellt durch den kontrollierten Abbau von Naturkautschuk mit chemischen Reagenzien (z.B. Phenylhydrazin in Gegenwart von Luftsauerstoff). Dabei entstehen Kautschukmoleküle mit verkürzter Kettenlänge. Liquid Natural Rubber-Produkte weisen Molekularmassen im Bereich von 30.000 bis 60.000 g/mol auf.

Die vorliegende Erfindung stellt erstmals niedermolekulare acyclische Terpenderivate gemäß den Formeln (II) bis (IVd) bereit. Unter „niedermolekular“ werden dabei Terpenderivate mit maximal 10 Isopreneinheiten verstanden. Wird als Polyterpen Squalen eingesetzt, so umfasst dieses Edukt 6 Isopreneinheiten, und dessen Abbauprodukte umfassen zwangsläufig weniger als 6 Isopreneinheiten.

Als Derivat wird im Allgemeinen ein abgeleiteter Stoff ähnlicher Struktur zu einer entsprechenden Grundsubstanz bezeichnet. Derivate sind Stoffe, deren Moleküle an Stelle eines H-Atoms oder einer funktionellen Gruppe mit einem anderen Atom oder einer anderen Atomgruppe substituiert sind bzw. bei denen ein oder mehrere Atome/Atomgruppen entfernt wurden. In der vorliegenden Erfindung ist die Grundsubstanz ein Terpen, und die funktionelle Gruppe ist eine Isopreneinheit. Bei erfindungsgemäßen Terpenderivaten sind ein oder mehrere Wasserstoffatome oder Isopreneinheiten im Einklang mit obiger Definition durch andere Alkyl- oder Alkylengruppen substituiert.

Bei der Ethenolyse von Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Abbauprodukte mit bis zu zehn Isopreneinheiten erhalten. Die Abbauprodukte mit zwei bis sieben Isopreneinheiten sind exemplarisch gezeigt:

5

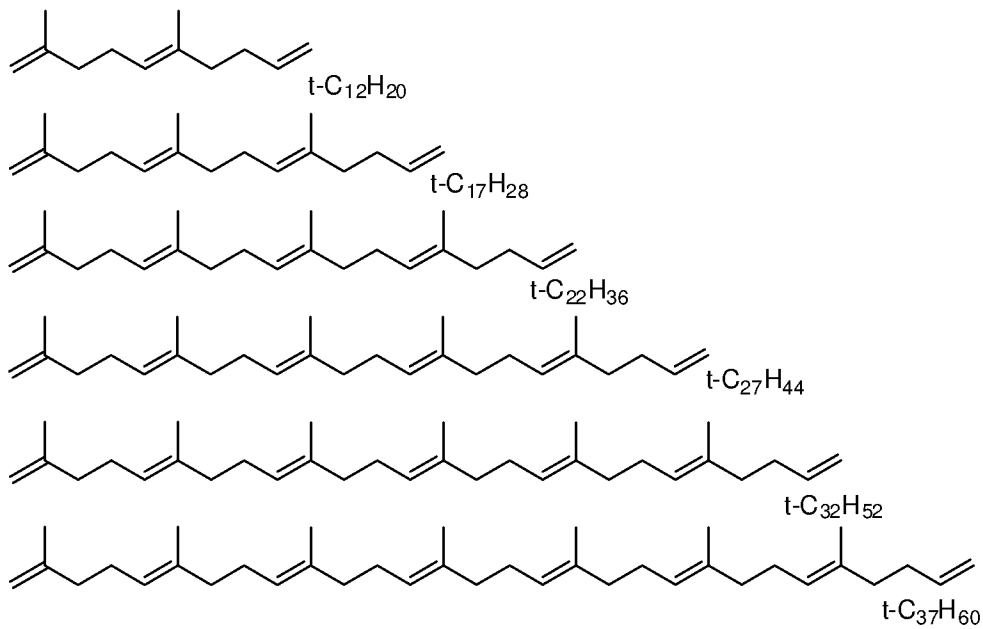


Höhere Oligomere mit den Summenformeln $C_{47}H_{76}$, $C_{52}H_{84}$, d.h. Oligomere mit bis zu zehn Isopreneinheiten, werden ebenfalls erhalten.

10

Bei der Ethenolyse von Guttapercha (trans-1,4-Polyisopren) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Abbauprodukte mit bis zu zehn Isopreneinheiten erhalten. Die Abbauprodukte mit zwei bis sechs Isopreneinheiten sind exemplarisch gezeigt:

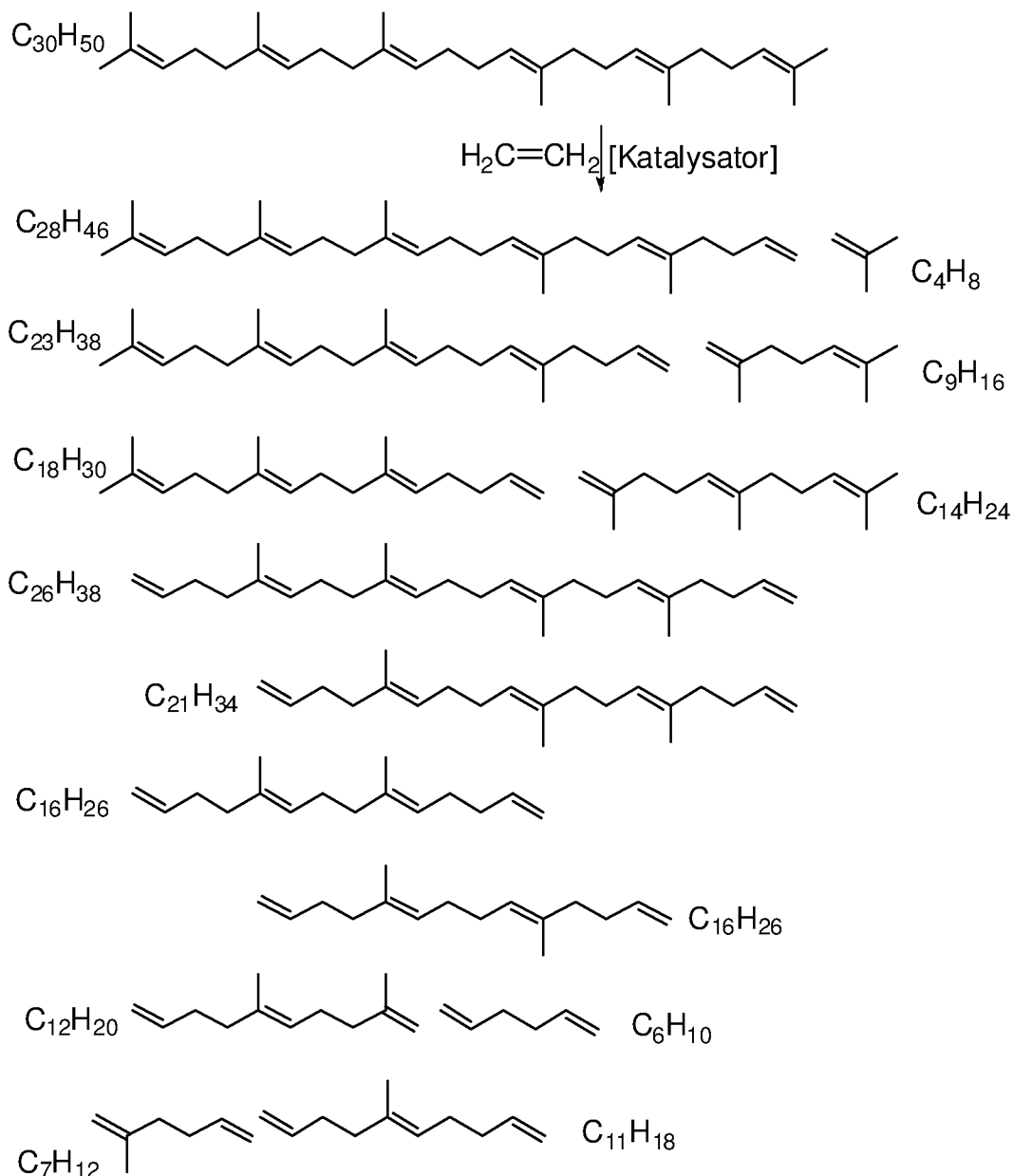
5



Dabei steht t für „trans“.

10

Bei der Ethenolyse von Squalen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden folgende Abbauprodukte erhalten:



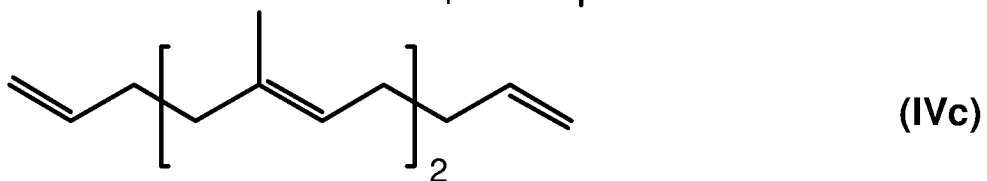
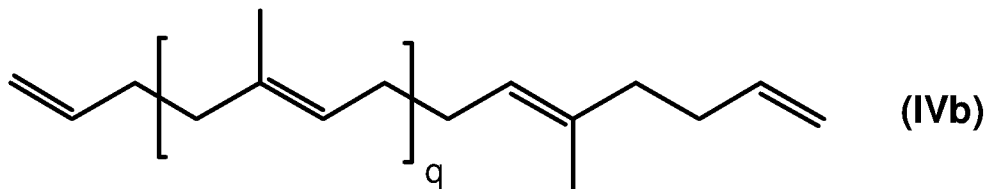
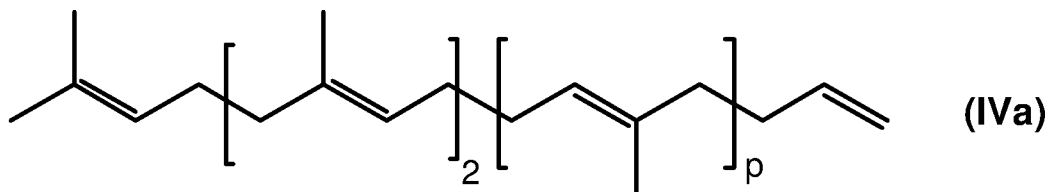
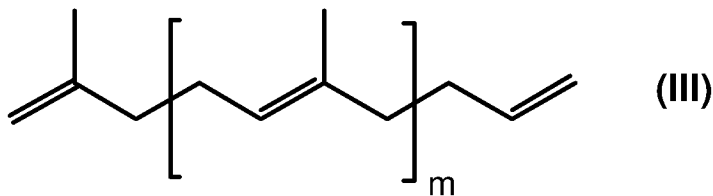
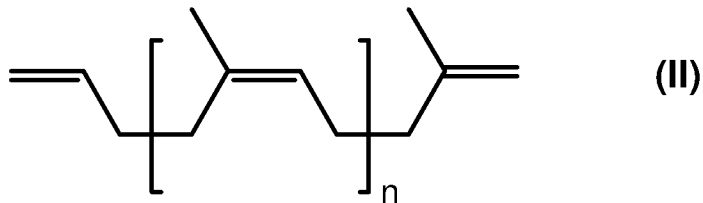
5

Mit Ausnahme von 2-Methylhexadien sind die gezeigten Abbauprodukte von Naturkautschuk, d.h. von natürlichem cis-1,4-Polyisopren und von natürlichem trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha), neu und wurden bislang nicht beschrieben. Die Abbauprodukte des Squalens mit den Summenformeln $C_{16}H_{26}$, $C_{18}H_{30}$, $C_{21}H_{34}$ und $C_{23}H_{38}$ sind ebenfalls neu und bislang nicht offenbart. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit erstmals die Gewinnung dieser Abbauprodukte.

10

In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Abbauprodukten, die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind, um Verbindungen gemäß den Formeln (II) bis (IVc), d.h. um Abbauprodukte von Naturkautschuk, Squalen oder Liquid Natural Rubber.

5



Dabei sind

n, m = 1 bis 9,

10 p = 0 bis 1 und

q = 1 bis 2.

Dabei handelt es sich bei Verbindungen gemäß den Formeln (II) und (III) um Abbauprodukte von Naturkautschuk, wobei Formel (II) Abbauprodukte von natürlichem cis-1,4-Polyisopren und Formel (III) um Abbauprodukte von natürlichem

15

trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha) darstellt. Bei den Verbindungen gemäß den Formeln (IVa), (IVb) und (IVc) handelt es sich um neue, bislang unbekannte Abbauprodukte von Squalen.

5

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches können aus Naturkautschuk, Squalen, Liquid Natural Rubber sowie vulkanisiertem Kautschuk aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl im Prinzip die gleichen Produkte – nämlich oligomere Isoprene - isoliert werden, wobei die Zusammensetzung des Produktgemisches einerseits vom eingesetzten Polyterpen und andererseits – und noch stärker – von der eingesetzten Menge an Katalysator abhängt. Je mehr Katalysator eingesetzt wird, desto kurzkettiger sind die entstehenden Isoprene. Die bei der Ethenolyse von Altgummi entstehenden oligomeren Isoprene sind jedoch kurzkettiger, lassen sich jedoch durch dieselben allgemeinen Strukturformeln (II), (III), (IVa), (IVb) und (IVc) darstellen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Abbauprodukte von Polyterpenen können zur Herstellung von Insektenpheromonen für die biologische Schädlingsbekämpfung sowie zur Herstellung von Geruchs- und Geschmacksstoffen für Parfums und kosmetische Produkte verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

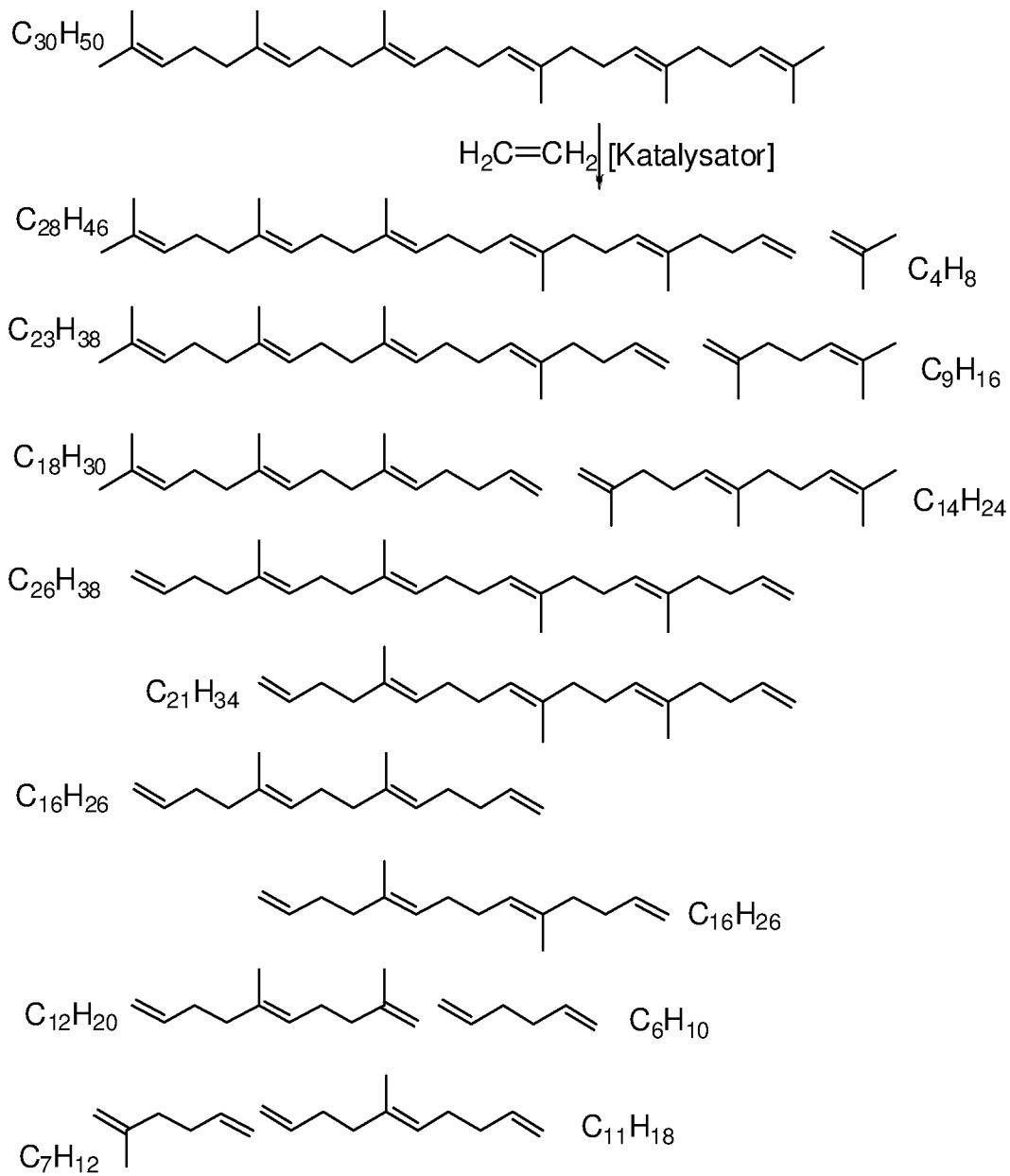
Allgemeine Synthesevorschrift der Ethenolyse von Squalen in Toluol

5 (Katalysatorscreening)

In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon-Atmosphäre Squalen (100 mg) in getrocknetem und entgastem Toluol (5 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge Katalysatorkomplex (0.005 – 0.1 mol%) einer
10 Katalysatorstammlösung (0.005 – 0.1 mol% pro mL Toluol) hinzugefügt. Der Reaktor wird 5 min mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Heizbad auf die entsprechende Reaktionstemperatur (50 – 140 °C) erwärmt. Die Reaktionslösung wird mit Ethylvinylether (1 mL) versetzt und eine kleine Probe mittels
15 Gaschromatographie analysiert.

Allgemeine Synthesevorschrift der Ethenolyse von Squalen in Toluol (10 g Maßstab)

20 In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon-Atmosphäre Squalen (10 g) in getrocknetem und entgastem Toluol (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge Katalysatorkomplex einer Katalysatorstammlösung (0.001– 0.1 mol% Katalysator pro mL Toluol) hinzugefügt.
25 Der Reaktor wird ausgiebig (s.o.) mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Heizbad auf die entsprechende Reaktionstemperatur (s.o.) erwärmt. Die Reaktionslösung wird mit Ethylvinylether (s.o.) versetzt. Eine kleine Probe wird mittels Gaschromatographie untersucht. Die Reaktionsprodukte werden einer
30 fraktionierten Destillation unterworfen.



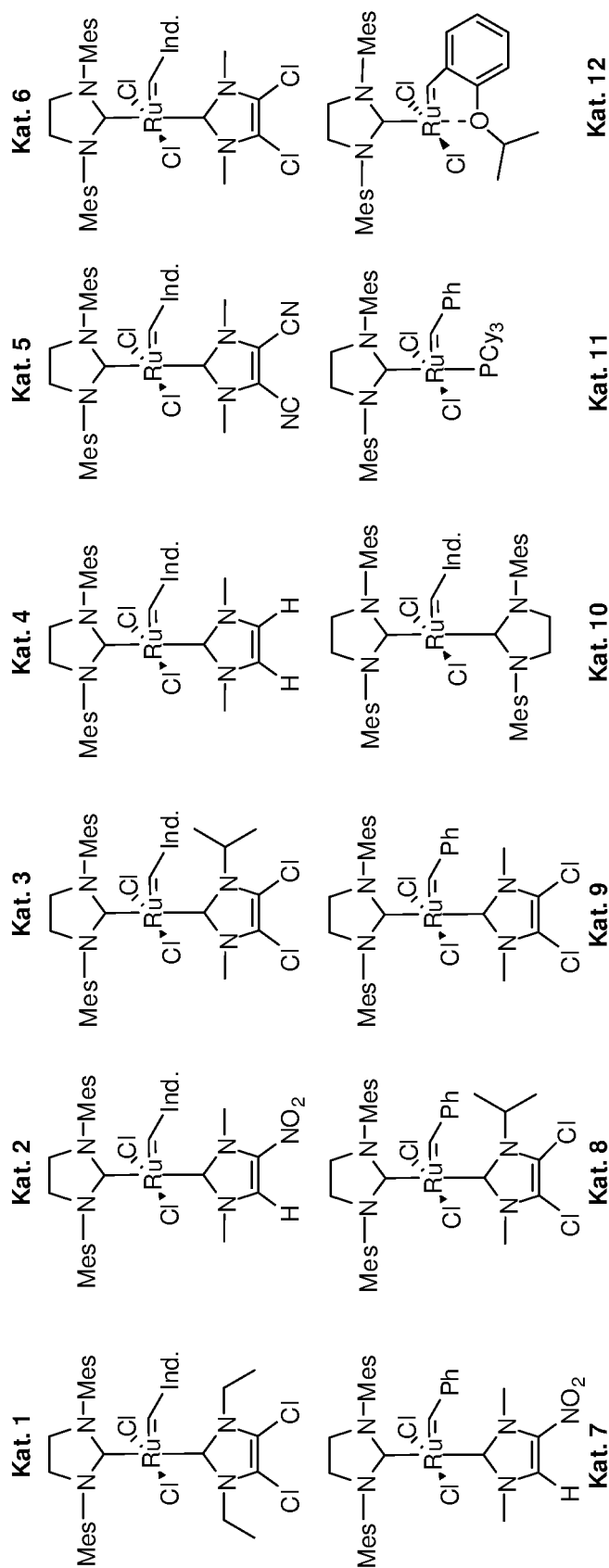
Alle Reaktionsprodukte der Squalen-Ethenolyse wurden mittels GC-MS charakterisiert.

Tab. 1: Katalysatoroptimierung (gemäß allgemeiner Vorschrift Katalysatorscreening)

Katalysator	Katalysator (mol%)	Bedingungen	Umsatz	Squalen	C ₂₈ H ₄₆	C ₂₆ H ₃₈	C ₂₃ H ₃₈	C ₂₁ H ₃₄	C ₁₈ H ₃₀	C ₁₆ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₄	C ₁₂ H ₂₀	C ₁₁ H ₁₈	C ₉ H ₁₆
1	Kat. 1	100°C, 20h, C ₆ D ₆	99%	-	1059	1387	886	3463	953	3739	2373	7709	2663	35343
2	Kat. 1	100°C, 6h, C ₆ D ₆	99%	720	3337	4931	3146	10688	3799	12857	6678	20352	7992	7387
3	Kat. 1	100°C, 6h, C ₆ D ₆	82%	18837	20904	5893	10772	7552	10395	7725	11880	8192	3007	9600
4	Kat. 1	100°C, 3h, C ₆ D ₆	33%	66350	16680	1052	5854	787	4821	720	4351	597	196	3050
5	Kat. 1	100°C, 1h, C ₆ D ₆	36%	43561	12554	850	4247	663	3493	596	3100	467	147	2111
6	Kat. 1	120°C, 3h, C ₆ D ₆	61%	16376	10229	1527	3715	1267	3237	1156	3202	1050	317	1885
7	Kat. 1	120°C, 1h, C ₆ D ₆	29%	66230	14612	756	5041	556	4080	480	3577	390	-	2449
8	Kat. 1	120°C, 3h, Toluol	63%	28165	19423	3410	7188	2660	6091	2311	5894	2055	641	3858
9	Kat. 1	120°C, 3h, Toluol	22%	76900	12226	463	4022	338	3186	295	2811	225	-	1800
10	Kat. 1	140°C, 3h, Toluol	12%	25079	2210	-	722	-	511	-	450	-	-	-
11	Kat. 1	120°C, 3h, Toluol, 8 Gew. % Squalen	35%	53057	14933	961	4770	694	3803	597	3357	482	139	2144
12	Kat. 1	120°C, 3h, CH ₂ Cl ₂	3%	84285	1738	-	657	-	324	-	214	-	-	-
13	Kat. 1	120°C, 3h, Pentan	5%	47450	1437	-	580	-	312	-	267	-	-	-
14	Kat. 1	120°C, 3h, Cyclohexan	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Kat. 5	120°C, 3h, Toluol	2%	89300	1601	-	631	-	-	-	-	-	-	-
16	Kat. 3	120°C, 3h, Toluol	3%	85475	1664	-	710	-	-	-	-	-	-	-
17	Kat. 3	120°C, 3h, Toluol	28%	60878	12912	685	4199	490	3332	384	2834	318	81	1837
18	Kat. 6	120°C, 3h, Toluol	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Kat. 2	120°C, 3h, Toluol	77%	30879	33561	9174	12659	7609	10847	6306	11282	5362	1504	6284
20	Kat. 4	120°C, 3h, Toluol	50%	65000	30633	3424	10519	2851	8059	2110	8719	1901	469	3766
21	Kat. 8	120°C, 3h, Toluol	30%	76827	18145	1030	5740	700	4651	614	4069	474	135	2499

22	Kat. 8	0.005	120°C, 3h, Toluol	8%	108480	6090	50	1943	-	1414	-	1250	-	-
23	Kat. 7	0.005	120°C, 3h, Toluol	6%	63440	1826	95	885	364	446	-	345	-	-
24	Kat. 9	0.01	120°C, 3h, Toluol	53%	52145	26556	3401	9075	2780	7091	2106	7589	1837	504
25	Kat. 10	0.005	120°C, 3h, Toluol	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	Kat. 10	0.005	140°C, 3h, Toluol	3%	92401	1602	-	632	130	327	-	237	-	152
27	Kat. 11	0.01	120°C, 3h, Toluol	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Kat. 12	0.005	120°C, 3h, Toluol	15%	81633	16173	745	5807	622	4591	557	4076	421	151
29														2508

Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde eine Squalen-Lösung (5 Gew.%) in einem Lösungsmittel verwendet. Die Zahlen in den Spalten unter den einzelnen Abbauprodukten stehen für die Integrale der jeweiligen Substanzpeaks in den Gaschromatogrammen.



Mes = Mesitylen = 2,4,6-Trimethylphenylrest

Ind = 3-Phenylindenylid-1-en-Rest

Bei Katalysator 11 handelt es sich um eine Verbindung von Typ Grubbs II und bei Katalysator 12 um einen Grubbs-Hoveyda II-Katalysator. Diese beiden Katalysatoren dienen als Vergleichssubstanzen.

Allgemeine Synthesevorschrift der Ethenolyse von Naturkautschuk

(Katalysatorscreening)

In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon-Atmosphäre Naturkautschuk (50 mg) in getrocknetem und entgastem Hexadeuterobenzol (5 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge Katalysatorkomplex einer Katalysatorstammlösung (s.o.) in Hexadeuterobenzol hinzugefügt. Der Reaktor wird ausgiebig (s.o.) mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Heizbad auf die entsprechende Reaktionstemperatur (s.o.) erwärmt. Die Zusammensetzung der Reaktionslösung wird mittels ^1H NMR Spektroskopie analysiert.

Allgemeine Synthesevorschrift der Ethenolyse von Naturkautschuk

(10 g Maßstab)

In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon-Atmosphäre Naturkautschuk (10 g) in getrocknetem und entgastem Toluol (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge Katalysatorkomplex einer Katalysatorstammlösung (s.o.) in Toluol hinzugefügt. Der Reaktor wird ausgiebig (s.o.) mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Heizbad auf die entsprechende Reaktionstemperatur (s.o.) erwärmt. Die Reaktionslösung wird nach erfolgter Reaktion mit Ethylvinylether versetzt. Die verschiedenen Spaltprodukte werden mittels fraktionierter Destillation aufgetrennt.

Einige Abbauprodukte von Hevea brasiliensis-Naturkautschuk (beispielhaft)**Ethenolyse von Naturkautschuk**

In einem 100 ml Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre Naturkautschuk (4 g) in Chloroform, abs. (45 ml) gelöst. In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon die LNR-Lösung sowie Katalysator 2 (siehe Tabelle 1) (54.0 mg, 0.059 mmol, 0.1 mol% pro Doppelbindungen) vereinigt. Der Reaktor wird 5 min mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Ölbad für 3h auf 120°C erhitzt. Der Katalysator wird nach erfolgter Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether (1 mL) deaktiviert.

Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform auf 200 ml aufgefüllt, diese Lösung wird in eine Millipore Zelle überführt und einer Nanofiltration (Membran: MWCO (Molekulargewichtsausschluß 500 Dalton, Fluss: 1ml/min, $\Delta p = 3$ bar) unterworfen. Es werden zunächst 150 ml abfiltriert, anschließend die Lösung erneut auf 200 ml aufgefüllt und erneut 150 ml abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf ungefähr 5 mL eingengt. Aus dem Rückstand werden die einzelnen Spaltprodukte säulenchromatographisch (Eluent: Pentan oder Cyclohexan) oder destillativ (Vakuumdestillation) in reiner Form gewonnen.

(Charakterisierungsdaten siehe Vorschrift LNR)

Ethenolyse von LNR (Liquid Natural Rubber)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre Liquid Natural Rubber Naturkautschuk (4 g) in Chloroform, abs. (45 ml) gelöst. In einem 250 ml Glasreaktor (Büchi miniclave) werden unter Argon die LNR-Lösung sowie Katalysator 1 (siehe Tabelle 1) (50.9 mg, 0.059 mmol, 0.1 mol% pro Doppelbindungen) vereinigt. Der Reaktor wird 5 min mit Ethen gespült. Anschließend wird der Ethendruck innerhalb des Reaktors auf 7 bar eingestellt und der Reaktor in einem Ölbad für 3h auf 120°C erhitzt. Der Katalysator wird nach erfolgter Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether (1 mL) deaktiviert.

Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform auf 200 ml aufgefüllt, diese Lösung wird in eine Millipore Zelle überführt und einer Nanofiltration (Membran: MWCO (Molekulargewichtsausschluß 500 Dalton, Fluss: 1ml/min, $\Delta p = 3$ bar) unterworfen. Es werden zunächst 150 ml abfiltriert, anschließend die Lösung erneut auf 200 ml aufgefüllt und erneut 150 ml abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf ungefähr 5 mL eingengt. Aus dem Rückstand werden die einzelnen Spaltprodukte

säulenchromatographisch (Eluent: Pentan oder Cyclohexan) oder destillativ (Vakuumdestillation) in reiner Form gewonnen.

Charakterisierungsdaten einiger Ethenolyseprodukte

5 **2,6-Dimethyl-deca-1,5,9-trien**

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.90 – 5.78 (m, 1H (9)), 5.15 (t (13 Hz), m, 1H (5)), 5.02 (d(17 Hz), m, 1H (10)), 4.95 (d(13 Hz),m, 1H (10)), 4.71 (d (13 Hz),m, 2H (1)), 2.15 – 2.00 (m, 8 H (3,4,7,8- CH_2)), 1.72 (s, 3H (11)), 1.69 (m, 3H (12)).

10 ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 145.98, 138.85, 134.98, 125.25, 114.53, 109.98, 38.24, 32.41, 31.50, 26.25, 23.47, 22.60.

Reinheit (HPLC) > 95%

2,6,10-Trimethyl-tetradeca-1,5,9,13-tetraen

15 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.89 – 5.76 (m, 1H (13)), 5.19 – 5.10 (m, 2H (5,9)), 5.02 (d(17 Hz), m, 1H (14)), 4.95 (d(13 Hz),m, 1H (14)), 4.70 (d (13 Hz),m, 2H (1)), 2.17 – 2.00 (m, 12H (3,4,7,8,11,12- CH_2)), 1.73 (s, 3H (15)), 1.70 (m, 3H, 16), 1.69 (m, 3H (17)).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 145.98, 138.80, 135.37, 134.93, 125.48, 125.07, 114.54, 109.93, 38.26, 32.48, 32.41, 31.46, 26.53, 26.30, 23.56, 23.49, 22.64.

20 Reinheit (HPLC) > 95%

2,6,10,14-Tetramethyl-octadeca-1,5,9,13,17-pentaen

25 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.86 – 5.77 (m, 1H (17)), 5.18 – 5.10 (m, 3H (5,9,13)), 5.03 (d 17 Hz), m, 1H (18)), 4.95 (d(13 Hz)m, 1H (18)), 4.70 (d 13 Hz), m, 2H (1)), 2.15 – 2.01 (m, 16H (3,4,7,8,11,12,15,16)), 1.72 (s, 3H (19)), 1.70 – 1.67 (m, 9H (20,21,22)).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 145.99, 138.81, 135.41, 135.38, 134.92, 125.46, 125.27, 125.03, 114.54, 109.94, 38.26, 32.48, 32.41, 32.36, 31.48, 26.59, 26.53, 26.29, 23.58, 23.56, 23.49, 22.65.

30 Reinheit (HPLC) > 90%

2,6,10,14, 18-Pentamethyl-docosa-1,5,9,13,17,21-hexaen

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.87 – 5.76 (m, 1H (21)), 5.19 – 5.10 (m, 4H (5,9,13,17)), 5.03 (d (17 Hz), m, 1H (22)), 4.95 (d(13 Hz), m, 1H (22)), 4.70 (d 813

Hz), m, 2H (1)), 2.16 – 2.01 (m, 20H (3,4,7,8,11,12,15,16,19,20)), 1.73 (s, 3H (23)), 1.69 (s, 12H (24,25,26,27)).

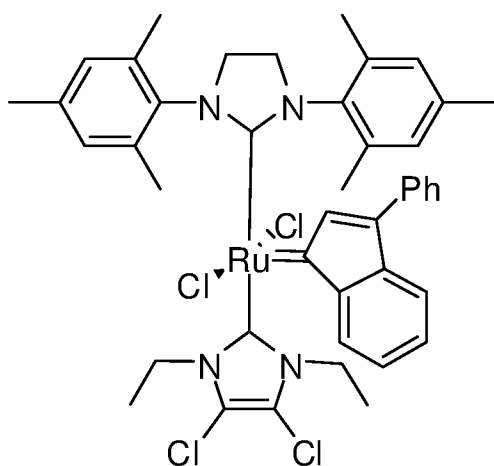
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 145.98, 138.80, 135.40, 135.34, 134.91, 125.46, 125.26, 125.22, 125.03, 114.54, 109.94, 38.26, 32.48, 32.41, 32.36, 31.48, 26.59, 26.58, 26.52, 26.28, 23.58, 23.56, 23.50, 22.65.

Reinheit (HPLC) > 90%

Allgemeines Verfahren zur Ethenolyse von Gummi aus Reifen

0,5 g Reifengummi wurden in einem 250 ml-Büchi-Miniclacereaktor vorgelegt. Unter Rühren wurden 20 ml Toluol zugefügt. Katalysator 1 wurde zugegeben. Der Reaktor wurde drei Mal mit Ethen gespült, der Ethendruck auf 7 Bar eingestellt und der Reaktor für 42 h auf 80 °C geheizt. Nach beendeter Reaktion ließ man den Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen. Dann wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert (10 min., 5.000 rpm). Die Lösung wurde verdampft, um Oligoisoprene zu erhalten. Die durchschnittliche Größe der Oligoisoprene wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

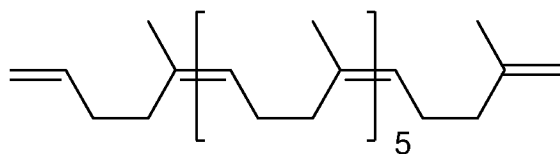
Katalysator 1:



Tab. 2 zeigt Versuchsbedingungen und Ergebnisse verschiedener Ethenolyseexperimente mit Reifengummi.

Tab. 2: Versuchsbedingungen und Ergebnisse verschiedener Ethenolyseexperimente mit Reifengummi

Gummiquelle	SW-475 RTW (0- 0.5mm)	Pirelli- DA1	RTW (0- 0.5mm)	RTW (0- 0.5mm)	RTW (0- 0.5mm)	RTW (0- 0.5mm)	RTW (0- 0.5mm)	RTW (0.5- 1.5mm)	RTW (1.5- 3mm)	Neurei fen- DA1(1. 5% S)	Neurei fen- DA2 (3% S)
Menge Substrat [g]	1	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2
Temperatur [°C]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Reaktionszeit [h]	20	43	90	42	42	46	44	42	42	44	44
Katalysatorbeladun g [g/g _{Reifengummi}]	0.064	0.064	0.032	0.064	0.032	0.0128	0.0064	0.0128	0.0128	0.0128	0.0128
Isolierung der rohen Isoprene	Silica plug	Silica Plug	Silica Plug	Zentri- fuge	Zentri- fuge	Zentri- fuge	Zentri- fuge	Zentri- fuge	Zentri- fuge	Silica Plug	Silica Plug
Menge der Oligoisoprene [mg]	450	300	600	270	260	270	250	210	190	80	60
Durchschnittliche Größe der Oligoisoprene	Isolation products		11	8	9.5	14.6	15	11.4	8.6	7.6	5.7

Isolierung von Oligoisoprenen:**Daten der Charakterisierung der erstmals isolierten Verbindungen**

5 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.91 – 5.75 (m, 1H), 5.12 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H), 5.02 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 4.94 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 4.69 (d, $J = 13.1$ Hz, 2H), 2.14 – 2.00 (m, 28H), 1.72 (s, 3H), 1.68 (s, 18H).

10 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 5.89 – 5.75 (m, 1H), 5.13 (t, $J = 6.2$ Hz, 7H), 5.06 – 4.99 (m, 1H), 4.97 – 4.92 (m, 1H), 4.72 – 4.66 (m, 2H), 2.14 – 1.98 (m, 32H), 1.72 (s, 3H), 1.68 (s, 21H).

Verfahren zur die Ethenolyse von 3 g Gummi

20 3 g Reifengranulat (Partikelgröße = 0,0 – 0,5 mm, erhalten von „Rubber Technology Weidmann“) wurden in einem 250 ml- Büchi-Miniclavereaktor vorgelegt. Unter Rühren wurden 20 ml Toluol zugefügt. Katalysator 1 (38,4 mg, 0,044 mmol, 0,0128 g / g_{Reifengummi}) wurde zugegeben. Der Reaktor wurde drei Mal mit Ethen gespült, der

25 Ethendruck auf 7 Bar eingestellt und der Reaktor für 42 h auf 80 °C geheizt. Nach beendeter Reaktion ließ man den Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen, dann wurde das Reaktionsgemisch über einen kurzen Silicaplug filtriert. Nach Entfernung des Toluols wurden 1,5 g Oligoisoprene erhalten. Die durchschnittliche Größe der Oligoisoprene ($n = 17$) wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Der Schwefelgehalt des Reifengummigranulats und der Ethenolyseprodukte wurde mittels optischer Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) bestimmt.

5

Tab. 3: Schwefelgehalt des Reifengummigranulats und der Ethenolyseprodukte

	Schwefelgehalt [mg/kg]
Reifengummi RTW (0-0.5mm)	7100
Unlöslicher Rückstand der Ethenolyse des Reifengummis	8700
Lösliche Fraktion der Oligoisoprene	weniger als 500

10

Verfahren zur Ethenolyse eines Oligoisoprengemisches

15 201 g SW-493 wurden in einem 250 ml-Büchi-Miniclavereaktor vorgelegt. Unter Rühren wurden 8,5 ml Toluol zugegeben. Katalysator 1 (6,8 mg, 0,008 mmol, 0,032 mg / mg_{Reifengummi}) wurde zugegeben. Der Reaktor wurde drei Mal mit Ethen gespült, der Ethendruck auf 7 Bar eingestellt und der Reaktor für 44 h auf 80 °C geheizt. Nach beendeter Reaktion ließ man den Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen, dann

20 wurde das Reaktionsgemisch über einen Silicaplug filtriert. Nach Entfernung des Toluols wurden 200 mg Polyisoprene erhalten. Die durchschnittliche Größe der Oligoisoprene ($n = 2,9$) wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

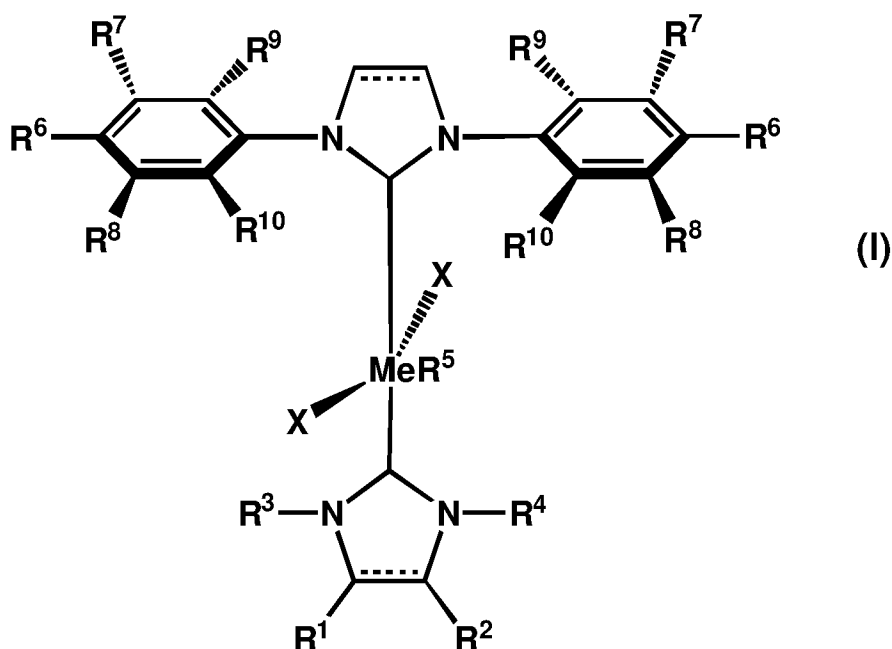
25

Ansprüche

1. Verfahren zur Ethenolyse von acyclischen Polyterpenen, die dreifach substituierte Doppelbindungen umfassen, umfassend die Schritte:

- 5 a) Inkontaktbringen eines Polyterpens mit einem Katalysatorkomplex ausgewählt aus $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(\text{CHPh})]$ und $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{MeX}_2(3\text{-phenylindenylid-1-en})]$ in einem druckfesten Reaktor, worin
- b) NHC und NHC_{ewg} für *N*-heterocyclische Carbenliganden stehen, wobei NHC mindestens so elektronenreich wie NHC_{ewg} ist,
- 10 c) Me ausgewählt ist aus Ru, Os und W,
- d) X ausgewählt ist aus F, Cl, Br, I, CN, SCN, OCN, NCO,
- e) Spülen des Reaktors mit Schutzgas,
- f) Spülen des Reaktors mit Ethen,
- g) Reaktion des Gemisches aus Polyterpen und Katalysatorkomplex mit Ethen
- 15 bei einem Ethendruck von 1 bis 100 bar und einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C für 15 min bis 50 h,
- h) Beenden der Ethenzugabe, Abkühlen auf Raumtemperatur und ggf. Entspannen auf Umgebungsdruck,
- i) optional Auftrennen der erhaltenen Spaltprodukte.

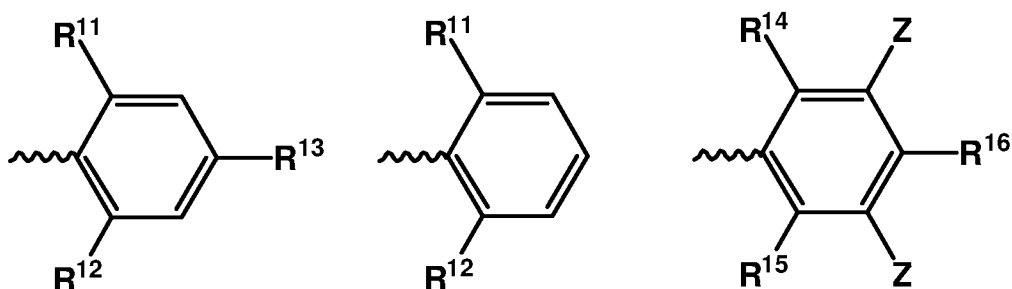
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorkomplex ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß Formel (I):



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -OCN, -NCO, -NO₂ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, stehen,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für -H, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Gruppe ausgewählt aus



stehen, worin

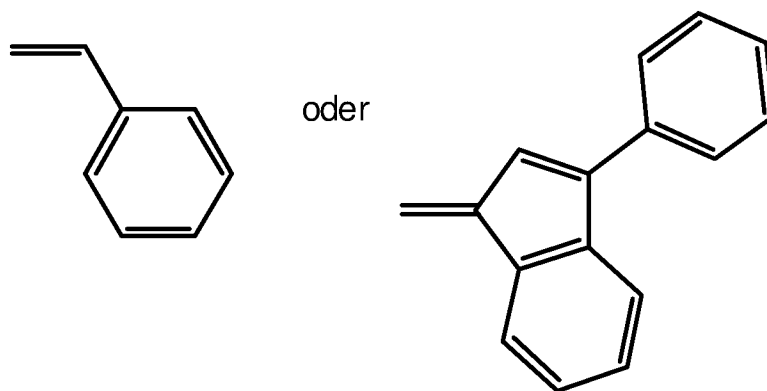
R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für -H, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -OCN, -NCO, -NO₂ oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen,

R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für -H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen

und

Z für -NO₂ oder -SO₃H stehen,

R^5 für eine Gruppe



steht,

R^6 für $-H$ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

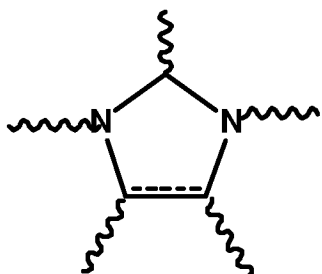
R^7 und R^8 unabhängig voneinander für $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-SCN$, $-OCN$, $-NCO$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-OCH_3$ oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und

Me für Ru, Os oder W steht,

X für ein Halogen oder Pseudohalogen steht, ausgewählt aus $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-SCN$, $-OCN$, $-NCO$

und



für einen Imidazolidin- oder 2,3-Dihydroimidazolrest steht.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyterpen ausgewählt ist aus Naturkautschuk, Liquid Natural Rubber und Squalen.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei dem Polyterpen um vulkanisierten Kautschuk ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl handelt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Zentralatom Me des Katalysatorkomplexes um Ruthenium handelt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, die Reste R^7 und R^8 Wasserstoffatome sind und die Reste R^9 und R^{10} Methylgruppen darstellen.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-Cl$, $-NO_2$, $-CN$ und 3,5-Dinitro-2,4,6-trimethylphenyl.

5

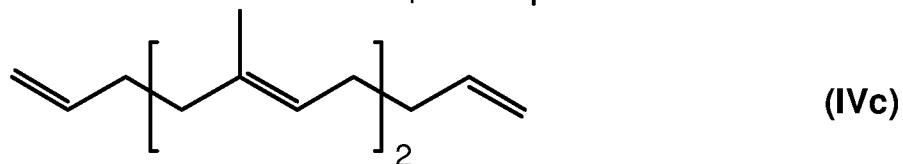
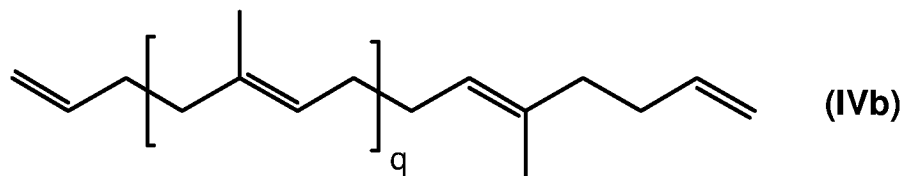
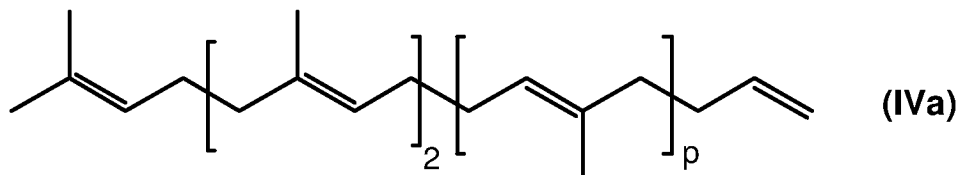
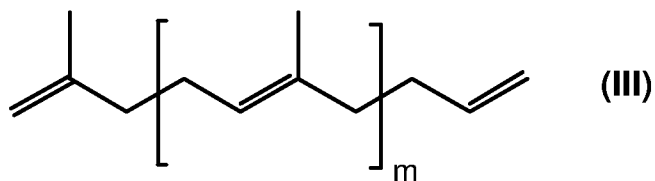
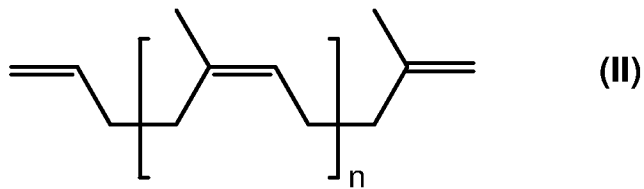
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl- und Isopropylgruppen.

10 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass pro Doppelbindung des Polyterpens 0,01 bis 0,1 mol-% des Katalysatorkomplexes eingesetzt werden.

15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 und 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Reaktionstemperaturen von 80 °C bis 120 °C, einem Ethendruck von 3 bis 20 bar und einer Reaktionszeit von 1 h bis 50 h durchgeführt wird.

20 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Reaktionstemperaturen von 80 °C bis 120 °C, einem Ethendruck von 3 bis 20 bar und einer Reaktionszeit von 40 h bis 50 h durchgeführt wird.

12. Abbauprodukte der Polyterpene Naturkautschuk, Liquid Natural Rubber und Squalen gemäß den Formeln (II) bis (IVc)



5 worin
 m, n = 1 bis 9,
 p = 0 bis 1,
 q = 1 bis 2,
 erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 und 5 bis 10.

10

13. Abbauprodukte von vulkanisiertem Kautschuk, ausgewählt aus Altreifen, Altreifengranulat und Gummimehl, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10.

15 14. Verwendung von Abbauprodukten der Polyterpene gemäß den Ansprüchen 12 und 13 zur Herstellung von Insektenpheromonen für die biologische

Schädlingsbekämpfung sowie zur Synthese von Geruchs- und Geschmacksstoffen für Parfums und kosmetische Produkte.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C11/21 C07C6/04 C08C19/08
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 C08C

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	STEFANIE WOLF ET AL: "On the ethenolysis of natural rubber and squalene", GREEN CHEMISTRY, vol. 13, no. 8, 28 June 2011 (2011-06-28), page 2008, XP055025302, ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/c1gc15265c the whole document ----- -/--	1-14



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

26 April 2012

Date of mailing of the international search report

11/05/2012

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, Siegmard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/073493

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GUTIERRAS S ET AL: "Computational study of metathesis degradation of rubber. distributions of products for the ethenolysis of 1,4-polyisoprene", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 83, no. 1, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 149-156, XP027166046, ISSN: 0141-3910 [retrieved on 2004-01-01] page 151; figure 2; table 1 -----	12,13
Y	KENNETH B. WAGENER, RUTGER D. PUTS, DENNIS W. SMITH JR.: "Acyclic diene metathesis depolymerization of elastomers", DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, vol. 12, no. 7, July 1991 (1991-07), pages 419-425, XP002639121, Basel ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/marc.1991.030120708 cited in the application page 423 - page 424 -----	1-11
Y	CRAIG S W ET AL: "Highly efficient acyclic diene metastasis depolymerization using a ruthenium catalyst containing a N-heterocyclic carbene ligand", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 34, 6 November 2001 (2001-11-06), pages 7929-7931, XP002586803, ISSN: 0024-9297, DOI: DOI:10.1021/MA011188P [retrieved on 2001-10-04] the whole document -----	1-11
Y	LARS H. PEECK ET AL: "Synthesis and RCM Activity of [(NHC)(NHC ewg)RuCl ₂ (3-phenylindenylid-1-ene)] Complexes", ORGANOMETALLICS, vol. 29, no. 12, 28 June 2010 (2010-06-28), pages 2761-2766, XP055000111, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om1002717 cited in the application page 2762 - page 2763 page 2766, right-hand column -----	1-11
X	DD 30 730 A1 (EBERHARD THIELE) 25 February 1966 (1966-02-25) figure I ----- -/--	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/073493

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EMMA THORN-CSÁNYI: "Quantitative Metathetic Degradation of Rubbers and Sulfur Crosslinked Rubbers - Including Tires", RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, vol. 67, no. 5, November 1994 (1994-11), XP002674746, ISSN: 0035-9475 cited in the application the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/073493

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 30730	A1	25-02-1966	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C11/21 C07C6/04 C08C19/08
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C C08C

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	STEFANIE WOLF ET AL: "On the ethenolysis of natural rubber and squalene", GREEN CHEMISTRY, Bd. 13, Nr. 8, 28. Juni 2011 (2011-06-28), Seite 2008, XP055025302, ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/c1gc15265c das ganze Dokument ----- -/-	1-14



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

26. April 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2012

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GUTIERRAS S ET AL: "Computational study of metathesis degradation of rubber. distributions of products for the ethenolysis of 1,4-polyisoprene", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, Bd. 83, Nr. 1, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 149-156, XP027166046, ISSN: 0141-3910 [gefunden am 2004-01-01] Seite 151; Abbildung 2; Tabelle 1	12,13
Y	KENNETH B. WAGENER, RUTGER D. PUTS, DENNIS W. SMITH JR.: "Acyclic diene metathesis depolymerization of elastomers", DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 12, Nr. 7, Juli 1991 (1991-07), Seiten 419-425, XP002639121, Basel ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/marc.1991.030120708 in der Anmeldung erwähnt Seite 423 - Seite 424	1-11
Y	CRAIG S W ET AL: "Highly efficient acyclic diene metastasis depolymerization using a ruthenium catalyst containing a N-heterocyclic carbene ligand", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 34, 6. November 2001 (2001-11-06), Seiten 7929-7931, XP002586803, ISSN: 0024-9297, DOI: DOI:10.1021/MA011188P [gefunden am 2001-10-04] das ganze Dokument	1-11
Y	LARS H. PEECK ET AL: "Synthesis and RCM Activity of [(NHC)(NHC ewg)RuCl ₂ (3-phenylindenylid-1-ene)] Complexes", ORGANOMETALLICS, Bd. 29, Nr. 12, 28. Juni 2010 (2010-06-28), Seiten 2761-2766, XP055000111, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om1002717 in der Anmeldung erwähnt Seite 2762 - Seite 2763 Seite 2766, rechte Spalte	1-11
X	DD 30 730 A1 (EBERHARD THIELE) 25. Februar 1966 (1966-02-25) Abbildung I	14
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EMMA THORN-CSÁNYI: "Quantitative Metathetic Degradation of Rubbers and Sulfur Crosslinked Rubbers - Including Tires", RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Bd. 67, Nr. 5, November 1994 (1994-11), XP002674746, ISSN: 0035-9475 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073493

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

DD 30730 A1 25-02-1966 KEINE
