

(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
26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/143067 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/333 (2006.01) C07C 51/353 (2006.01)
C07C 69/593 (2006.01) C07C 57/03 (2006.01)
C07C 67/475 (2006.01) C07C 57/13 (2006.01)
C07C 69/52 (2006.01) C11C 3/00 (2006.01)
C07C 1/207 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000823

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2012 (25.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP11003305 20. April 2011 (20.04.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH**
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GOOBEN, Lukas, J.**
[DE/DE]; Silkeborgstr. 15, 67663 Kaiserslautern (DE).
OHLMANN, Dominik [DE/DE]; Rotenberger Weg 19,
66640 Namborn-Roschberg (DE). **DIERKER, Markus**
[DE/DE]; Paul-Gerhardt-Str. 45, 40593 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **COGNIS IP MANAGEMENT
GMBH**; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindenerklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing compositions containing unsaturated compounds, wherein (A) one or more unsaturated monocarboxylic acids having 10 to 24 C-atoms or esters of said monocarboxylic acids and optionally (B) one or more compounds having at least one C=C double bond (wherein the compounds (B) are different from the compounds (A)) are subjected to a tandem isomerization/metathesis reaction sequence in the presence of a palladium catalyst and a ruthenium catalyst, providing that the palladium catalysts used are compounds that contain at least one structural element Pd-P(R¹R²R³), wherein the radicals R¹ to R³, independently of one another, each comprise 2 to 10 C-atoms, which may be aliphatic, alicyclic, aromatic or heterocyclic respectively, providing that at least one of the radicals R¹ to R³ contains a beta-hydrogen, wherein the palladium catalyst is used as such or is produced *in situ*, providing that the method is carried out in the absence of substances that have a pKa value of 3 or less.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend ungesättigte Verbindungen, wobei man (A) ein oder mehrere ungesättigte Monocarbonsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen oder Ester dieser Monocarbonsäuren und gegebenenfalls (B) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer C=C-Doppelbindung (wobei die Verbindungen (B) von den Verbindungen (A) verschieden sind) in Gegenwart eines Palladium-Katalysators und eines Ruthenium-Katalysators einer Tandem-Reaktion Isomerisierung/Metathese unterwirft, mit der Maßgabe, dass man als Palladium-Katalysatoren Verbindungen einsetzt, die mindestens ein Strukturelement Pd-P(R¹R²R³) enthalten, wobei die Reste R¹ bis R³ - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R³ einen beta-Wasserstoff enthält, wobei man den Palladium-Katalysator als solchen einsetzt oder *in situ* erzeugt, mit der Maßgabe, dass das Verfahren in Abwesenheit von Substanzen durchgeführt wird, die einen pKa-Wert von 3 oder weniger aufweisen.

WO 2012/143067 A1

Verfahren zur Herstellung ungesättigter Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Verbindungen. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Tandem-Isomerisierung/Metathese, wobei ein Katalysatorsystem eingesetzt wird, das einerseits einen speziellen Palladium-Katalysator und andererseits einen Ruthenium-Katalysator enthält.

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten alpha,omega-Dicarbonsäurediestern ausgehend von ungesättigten Carbonsäuren sind im Stand der Technik beschrieben. **Ngo et al. (JAOCs, Vol 83, No. 7, S. 629-634, 2006)** beschreibt die Metathese von ungesättigten Carbonsäuren mit Hilfe der sogenannten Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation.

WO 2010/020368 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten alpha,omega-Dicarbonsäuren sowie alpha,omega-Dicarbonsäurediestern, bei dem man ungesättigte Carbonsäuren und/oder Ester ungesättigter Carbonsäuren in Gegenwart zweier spezieller Ruthenium-Katalysatoren umsetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, ein neues Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Erzeugung von ungesättigten Verbindungen (worunter Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen verstanden werden) aus ungesättigten Monocarbonsäuren und Estern solcher Monocarbonsäuren ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend ungesättigte Verbindungen, wobei man (A) ein oder mehrere ungesättigte Monocarbonsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen oder Ester dieser Monocarbonsäuren und gegebenenfalls (B) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer C=C-Doppelbindung (wobei die Verbindungen (B) von den Verbindungen (A) verschieden sind) in Gegenwart eines Palladium-Katalysators und eines Ruthenium-Katalysators einer Tandem-Reaktion Isomerisierung/Metathese unterwirft, mit der Maßgabe, dass man als Palladium-Katalysatoren Verbindungen einsetzt, die mindestens ein Strukturelement $\text{Pd-P(R}^1\text{R}^2\text{R}^3)$

enthalten, wobei die Reste R^1 bis R^3 - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 einen beta-Wasserstoff enthält, wobei man den Palladium-Katalysator also solchen einsetzt oder in situ erzeugt, mit der Maßgabe, dass das Verfahren in Abwesenheit von Substanzen durchgeführt wird, die einen pKa-Wert von 3 oder weniger aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Tandem-Isomerisierung/Metathese dar und hat zahlreiche Vorteile:

- Die Katalysatoren bedürfen keiner chemischen Aktivierung irgendeiner Art. Insbesondere funktioniert der Palladium-Katalysator, der eine C=C-Isomerisierung vor und nach dem Metathese-Teilschritt der Gesamtreaktion bewirkt, aus sich heraus, ohne dass er etwa durch protische Lösungsmittel und/oder starke Säuren (worunter hier Säuren mit einem pKa-Wert von 3 oder weniger verstanden werden) aktiviert werden müsste.
- Es werden nur moderate Mengen des bimetallichen Pd/Ru-Katalysatorsystems benötigt.
- Das Katalysatorsystem ist so beschaffen, dass die darin enthaltenen Pd-Katalysatoren (die eine C=C-Isomerisierung bewirken) und Ru-Katalysatoren (die eine Metathese bewirken) sich gegenseitig nicht in ihrer Wirkung beeinträchtigen bzw. inhibieren, was nicht selbstverständlich ist.
- Das Katalysatorsystem funktioniert nicht nur, wenn als Verbindungen (A) Verbindungen mit ausschließlich einer C=C-Doppelbindung eingesetzt werden, sondern es können auch mehrere C=C-Doppelbindungen vorhanden sein. Auch dies ist nicht selbstverständlich. In der betrieblichen Praxis ist dies etwa dann von großem Vorteil, wenn man als Verbindung (A) Ölsäure einsetzt. Dann ist es nicht erforderlich, dass diese Ölsäure eine extrem hohe Reinheit aufweist, vielmehr kann man auch Ölsäure technischer Qualität einsetzen, etwa eine solche, die circa 80% Ölsäure und 20% Linolsäure enthält.
- Das Katalysatorsystem unterdrückt die Bildung von Lactonen (die an sich zu erwarten sind, wenn man beispielsweise ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure mit einem Isomerisierungskatalysator versetzt).
- Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch dann anwendbar, wenn man als Verbindungen (B) funktionalisierte Olefine einsetzt (etwa Olefine mit folgenden funktionellen Gruppen: COOR, OH, OR, C=C, Halogen, CN, wobei R eine Alkylgruppe ist).
- Das erfindungsgemäße Verfahren kann gewünschtenfalls lösemittelfrei durchgeführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert nur sehr milde Temperaturen.

Zu den Edukten

Die Edukte (A)

Die Edukte (A) sind für das erfindungsgemäße Verfahren obligatorisch. Bei den Verbindungen (A) handelt es sich um ungesättigte Monocarbonsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen oder Ester dieser Monocarbonsäuren. Die Monocarbonsäuren können gegebenenfalls verzweigt sein. Die C=C-Doppelbindungen der Monocarbonsäuren können sowohl in cis- als auch in trans-Konfiguration vorliegen. Es können ein oder mehrere C=C-Doppelbindungen vorhanden sein.

Vorzugsweise setzt man als ungesättigte Monocarbonsäuren (A) Verbindungen der Formel $R^1\text{-COOH}$ ein wobei der Rest R^1 9 bis 23 C-Atome umfasst. Der Rest R^1 kann cyclisch oder acyclisch (nicht-cyclisch) sein, vorzugsweise ist der Rest R^1 acyclisch, wobei er verzweigt oder unverzweigt sein kann. Monocarbonsäuren mit einem unverzweigten Rest R^1 sind dabei bevorzugt.

Die folgende Kurzschreibweise wird zur Beschreibung der ungesättigten Monocarbonsäuren verwendet: die erste Zahl beschreibt die Gesamtzahl der C-Atome der Monocarbonsäuren, die zweite Zahl die Anzahl der Doppelbindungen, und die Zahl in Klammern die Position der Doppelbindung im Verhältnis zur Carboxylgruppe. Somit ist die Kurzschreibweise für Ölsäure 18:1 (9). Sofern die Doppelbindung in trans-Konfiguration vorliegt, ist dies durch das Kürzel „tr“ gekennzeichnet. Somit ist die Kurzschreibweise für Elaidinsäure 18:1 (tr9).

Geeignete einfach ungesättigte Monocarbonsäuren sind beispielsweise Myristoleinsäure [14:1 (9), (9Z)-Tetradeca-9-ensäure], Palmitoleinsäure [16:1 (9); (9Z)-Hexadeca-9-ensäure], Petroselinensäure [(6Z)-Octadeca-6-ensäure], Ölsäure [18:1 (9); (9Z)-Octadeca-9-ensäure], Elaidinsäure [18:1 (tr9); (9E)-Octadeca-9-ensäure], Vaccensäure [18:1 (tr11); (11E)-Octadeca-11-ensäure], Gadoleinsäure [20:1 (9); (9Z)-Eicosa-9-ensäure], Icosensäure (=Gondosäure) [20:1 (11); (11Z)-Eicosa-11-ensäure], Cetoleinsäure [22:1 (11); (11Z)-Docosa-11-ensäure], Erucasäure [22:1 (13); (13Z)-Docosa-13-ensäure], Nervonsäure [24:1 (15); (15Z)-Tetracos-15-ensäure]. Weiterhin sind funktionalisierte einfach ungesättigte Monocarbonsäuren geeignet, etwa Ricinolsäure, Furanfettsäuren, Methoxyfettsäuren,

Ketofettsäuren und Epoxyfettsäuren wie Vernolsäure (*cis*-12,13-Epoxy-octadec-*cis*-9-ensäure), schließlich auch verzweigte Monocarbonsäuren wie Phytansäure.

Geeignete mehrfach ungesättigte Monocarbonsäuren sind beispielsweise Linolsäure [18:2 (9,12); (9Z,12Z)- Octadeca-9,12-diensäure], alpha-Linolensäure [18:3 (9,12,15); (9Z,12Z,15Z)- Octadeca-9,12,15-triensäure], gamma-Linolensäure [18:3 (6,9,12); (6Z,9Z,12Z)-Octadeca- 6,9,12-triensäure], Calendulasäure [18:3 (8,10,12); (8E,10E,12Z)-Octadeca-8,10,12- triensäure], Punicinsäure [18:3 (9,11,13); (9Z,11E,13Z)-Octadeca-9,11,13-triensäure], alpha-Eleostearinsäure [18:3 (9,11,13); (9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,13-triensäure], Arachidonsäure [20:4 (5,8,11,14), (5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraensäure], Timnodonsäure [20:5 (5,8,11,14,17), (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-Eicosa-5,8,11,14,17-pentaensäure], Clupandodonsäure [22:5 (7,10,13,16,19), (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-Docosa- 7,10,13,16,19-pentaensäure], Cervonsäure [22:6 (4,7,10,13,16,19), (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z, 19Z) -Docosa- 4,7,10,13,16,19-hexaensäure].

Als Edukte (A) eignen sich weiterhin Ester der genannten einfach oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren. Als Ester eignen sich insbesondere Ester dieser Monocarbonsäuren mit Alkoholen R^2 -OH, wobei R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellt. Als geeignete Reste R^2 seien beispielsweise genannt: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, 2-Methylpropyl-, Pentyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, Hexyl-, 1-Methylpentyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 4-Methylpentyl-, 1-Ethylbutyl-, 2-Ethylbutyl-, Heptyl-, und Octyl-Reste.

Als Edukte (A) eignen sich weiterhin Ester der genannten einfach oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit Glycerin (= Glycerinester). Dabei eignen sich sowohl Glycerinmonoester (= Monoglyceride, Monoacylglycerol), Glycerindiester (= Diglyceride, Diacylglycerol) als auch Glycerintriester (= Triglyceride, Triacylglycerol) als auch Mischungen dieser verschiedenen Glycerinester.

Die ungesättigten Monocarbonsäuren bzw. die Ester der ungesättigten Monocarbonsäuren können sowohl einzeln als auch in Mischungen untereinander vorliegen. Wird ausschließlich eine ungesättigte Monocarbonsäure bzw. der Ester nur einer ungesättigten Monocarbonsäure eingesetzt, so findet im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reaktion statt, die als isomerisierende Selbstmetathese klassifiziert werden kann. Werden verschiedene

ungesättigte Monocarbonsäuren bzw. Ester verschiedener ungesättigter Monocarbonsäuren eingesetzt, findet im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reaktion statt, die als isomerisierende Kreuz-Metathese klassifiziert werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einfach ungesättigte Monocarbonsäuren und/oder Ester einfach ungesättigter Monocarbonsäuren und/oder Mischungen der einfach ungesättigten Monocarbonsäuren oder Mischungen der Ester einfach ungesättigter Monocarbonsäuren eingesetzt.

Werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ausschließlich die Edukte (A) eingesetzt, handelt es sich bezüglich des Metathese-Teilschritts der Tandem-Reaktion Isomerisierung/Metathese um eine Homo- oder Selbstmetathese.

Die Edukte (B)

Die Edukte (B) sind für das erfindungsgemäße Verfahren optional. Die Edukte (B) sind von den Edukten (A) verschieden und enthalten mindestens eine C=C-Doppelbindung pro Molekül. Vorzugsweise enthalten die Edukte (B) 2 bis 24 C-Atome pro Molekül.

Die Verbindungen (B) können weitere funktionelle Gruppen enthalten, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Beispiel für solche funktionellen Gruppen sind etwa COOR, OH, OR, C=C, Halogen und CN, wobei R eine Alkylgruppe ist.

Beispiele für geeignete Edukte (B) sind insbesondere ungesättigte Dicarbonsäurederivate (zum Beispiel Maleinsäureester), ferner Mono-, Di- oder Polyolefine mit 2-20 C-Atomen (die linear, verzweigt, alicyclisch oder aromatisch sein können, etwa 1-Hexen oder Styrol).

Werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens neben den obligatorischen Edukten (A) auch ein oder mehrere Edukte (B) eingesetzt, handelt es sich bezüglich des Metathese-Teilschritts der Tandem-Reaktion Isomerisierung/Methathese um eine Kreuzmetathese, wobei der Spezialfall einer sogenannten Ethenolyse vorliegt, sofern es sich bei (B) um Ethen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) handelt.

Sofern man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens neben den obligatorischen Edukten (A) auch ein oder mehrere Edukte (B) einsetzt, so stellt man das molare Verhältnis der (A) : (B) vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von 1 : 0,05 bis 1 : 5 ein.

Für den speziellen Fall, dass man als Edukt (B) Ethylen einsetzt, ist es vorzugsweise so, dass man bei einem Partialdruck von Ethylen im Bereich zwischen 1 und 50 bar und insbesondere 1 bis 10 bar arbeitet.

Zu den Katalysatoren

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart in Gegenwart eines speziellen Palladium-Katalysators und eines Ruthenium-Katalysators durchgeführt.

Der Palladium-Katalysator

Als Palladium-Katalysatoren werden Verbindungen eingesetzt, die mindestens ein Strukturelement $\text{Pd-P(R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{)}$ enthalten, wobei die Reste R^1 bis R^3 - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 einen beta-Wasserstoff enthält, wobei man den Palladium-Katalysator also solchen einsetzt oder in situ erzeugt.

Aliphatische Reste können dabei linear oder verzweigt sein, sie können auch in cyclischer Form vorliegen; die genannten Strukturelemente können auch in Kombination vorhanden sein. Aromatische Reste können auch Alkylsubstituenten aufweisen. Ein beta-Wasserstoff liegt dann vor, wenn in dem Palladium-Katalysator die Konstellation Pd-P-C-C-H vorliegt.

Wie oben ausgeführt setzt man den Palladium-Katalysator also solchen ein oder erzeugt ihn in situ.

Ausdrücklich sei betont, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Palladium-Katalysatoren aus sich heraus funktionieren, worunter zu verstehen ist, dass sie nicht einer chemischen Aktivierung durch eine zusätzliche aktivierende Substanz bedarf.

Die Palladium-Katalysatoren können ein- oder mehrkernig sein.

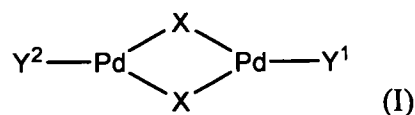
In einer Ausführungsform werden Palladium-Katalysatoren eingesetzt, die zwei Pd-Atome pro Molekül enthalten.

In einer Ausführungsform werden Palladium-Katalysatoren eingesetzt, die zwei Pd-Atome pro Molekül enthalten, wobei die beiden Pd-Atome über einen Spacer X miteinander verbunden sind.

Mithin enthalten diese Palladium-Katalysatoren das Strukturelement Pd-X-Pd.

Die Natur des Spacers unterliegt an sich keiner Beschränkung. Geeignete Spacer X sind beispielsweise Halogen, Sauerstoff, O-Alkyl, Schwefel, Schwefel-Alkyl, disubst. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Nitril, Diolefin.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Palladium-Katalysatoren die Verbindungen (I)

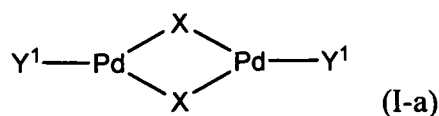


eingesetzt, worin bedeuten: X ein Spacer ausgewählt aus Halogen, Sauerstoff und O-Alkyl, Y¹ eine Gruppe P(R¹R²R³), worin R¹, R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben, Y² eine Gruppe P(R⁴R⁵R⁶), worin R⁴, R⁵ und R⁶ - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können.

Aus dieser Definition folgt, dass die Verbindungen (I) in dem Strukturelement Pd-Y¹ (wegen der darin enthaltenen Reste R¹ bis R³) mindestens einen beta-Wasserstoff enthält. In dem Strukturelement Pd-Y² muss nicht zwingend ein beta-Wasserstoff enthalten sein.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen (I), bei denen der Spacer Halogen und insbesondere Brom ist. Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen (I), bei denen der Spacer Brom ist und die Reste R¹, R² und R³ die Bedeutung tert-Butyl haben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Palladium-Katalysatoren die Verbindungen (I-a)



eingesetzt, worin bedeuten: X ein Spacer ausgewählt aus Halogen, Sauerstoff und O-Alkyl, Y^1 eine Gruppe $P(R^1R^2R^3)$, worin R^1 , R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben, Y^2 eine Gruppe $P(R^4R^5R^6)$, worin R^4 , R^5 und R^6 - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen (I-a), bei denen der Spacer Halogen und insbesondere Brom ist.

Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen (I-a), bei denen der Spacer Brom ist und die Reste R^1 , R^2 und R^3 die Bedeutung tert-Butyl haben.

Wie bereits ausgeführt setzt man den Palladium-Katalysator also solchen ein oder erzeugt ihn in situ. Eine in situ-Erzeugung kann beispielsweise für einen Palladium-Katalysator vom Typ (I) oder (I-a) bedeuten, dass man eine Verbindung $L_3\text{-Pd-X-Pd-L}_3$, wobei L für Phosphin-Liganden ohne beta-Wasserstoff steht, einsetzt und diese durch Ligandenaustausch in situ in eine Verbindung (I) oder (I-a) überführt.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Palladium-Katalysator um einen homogenen Katalysator.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Palladium-Katalysator um einen heterogenen Katalysator. In einer speziellen Ausführungsform wird ein Palladium-Katalysator der Formel (I) über die Gruppe Y^1 und/oder Y^2 an einem festen Substrat oder in einer ionischen Flüssigkeit immobilisiert.

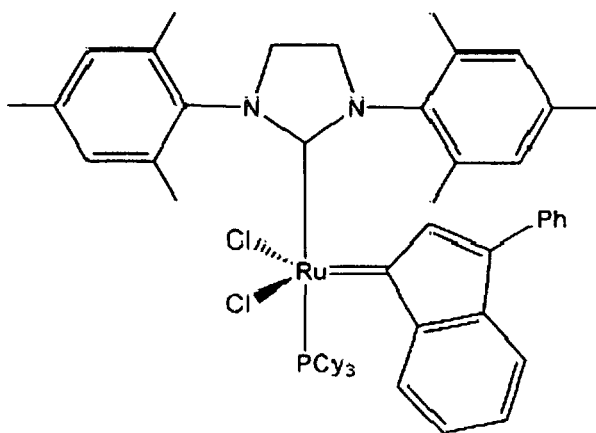
Der Palladium-Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 2,0 mol% - bezogen auf die eingesetzte Menge an Edukt (A) – eingesetzt; dabei ist der Bereich von 0,1 bis 1,0 mol% besonders bevorzugt.

Der Ruthenium-Katalysator

Die chemische Natur des Ruthenium-Katalysators ist an sich nicht kritisch.

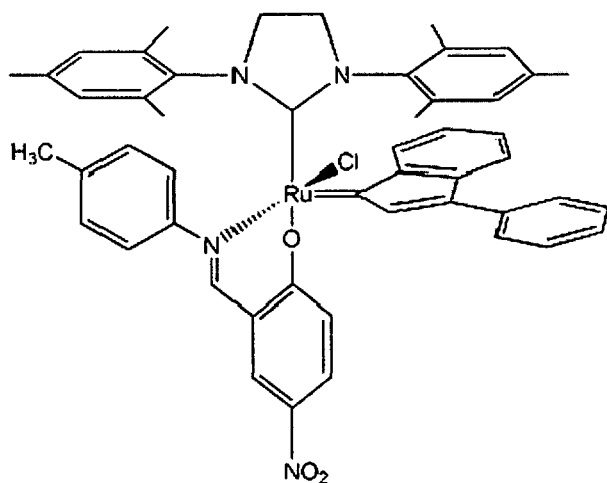
Beispiele geeigneter Ruthenium-Katalysatoren sind:

Katalysator (II-a) mit der folgenden Strukturformel:



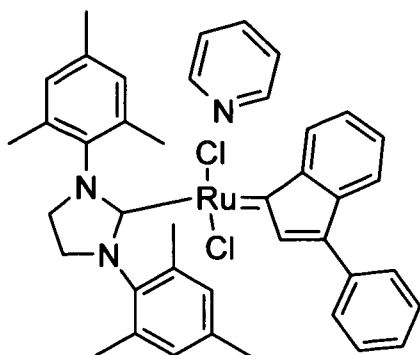
Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist Dichlor-[1,3-bis(mesityl)-2-imidazolidinylden]-(3-phenyl-1H-inden-1-yliden)(tricyclohexylphosphin) ruthenium(II), CAS Nr. 536724-67-1. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Neolyst™ M2 der Fa. Umicore.

Katalysator (II-b) mit der folgenden Strukturformel:



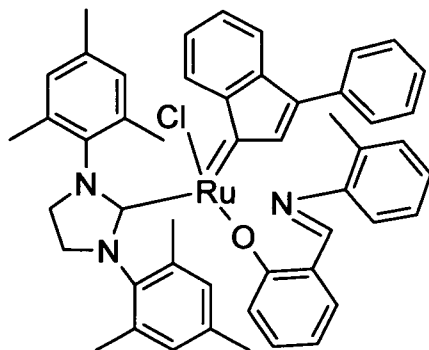
Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist [1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylden]-[2-[[[(4-methylphenyl)imino]methyl]-4-nitrophenolyl]-[3-phenyl-1H-inden-1-yliden]ruthenium(II) chlorid, CAS Nr. 934538-04-2. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Neolyst™ M41 der Fa. Umicore.

Katalysator (II-c) mit der folgenden Strukturformel:



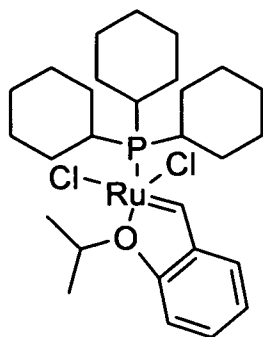
Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist 3-bis(mesityl)-2-imidazolidinyliden]-[2-[[[(2-methylphenyl)imino]methyl]-phenolyl]-[3-phenyl-1*H*-inden-1-yliden]-ruthenium(II)chlorid. CAS Nr. 1031262-76-6. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung NeolystTM M31.

Katalysator (II-d) mit der folgenden Strukturformel:



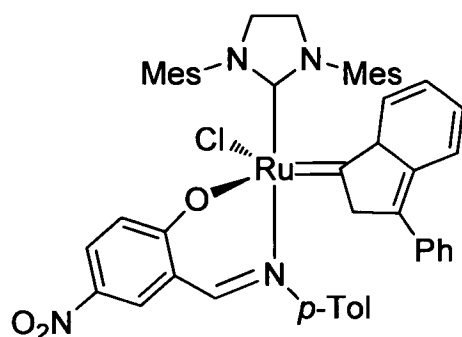
Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist 3-bis(mesityl)-2-imidazolidinyliden]-[2-[[[(2-methylphenyl)imino]methyl]-phenolyl]-[3-phenyl-1*H*-inden-1-yliden]-ruthenium(II)chlorid. CAS Nr. 934538-12-2. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung NeolystTMM42 der Fa. Umicore.

Katalysator (II-e) mit der folgenden Strukturformel:



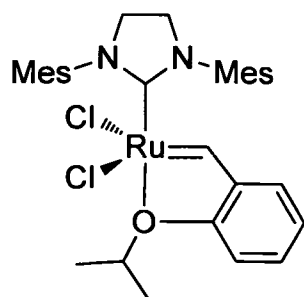
Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist Dichloro(*o*-isopropoxyphenylmethylen) (tricyclohexylphosphin)ruthenium(II). CAS Nr. 203714-71-0. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Hoveyda-Grubbs Katalysator der ersten Generation.

Katalysator (II-f) mit der folgenden Strukturformel:



Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden-[2-[[[4-methylphenyl]imino]methyl]-4-nitrophenolyl]-[3-phenyl-1H-inden-1-yliden]ruthenium(II)chlorid. CAS-Nr. 934538-04-2. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Neolyst™M41 der Fa. Umicore.

Katalysator (II-g) mit der folgenden Strukturformel:



Die chemische Bezeichnung für diesen Katalysator ist 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden)dichloro(*o*-iso-propoxyphenylmethylen)ruthenium(II). CAS-Nr. 301224-40-8. Er ist kommerziell beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Hoveyda-Grubbs Katalysator der zweiten Generation.

Der Ruthenium-Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 mol% - bezogen auf die eingesetzte Menge an Edukt (A) – eingesetzt; dabei ist der Bereich von 0,3 bis 1,5 mol% besonders bevorzugt.

Reaktionsbedingungen

Temperatur

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 25 bis 90°C und insbesondere 40 bis 80°C durchgeführt. Ein Bereich von 50 bis 70 °C ist besonders bevorzugt.

Lösungsmittel

Das Verfahren kann in üblichen organischen Lösungsmitteln, in denen sich die Edukte (A) bzw. die Edukte (A) und (B) sowie die eingesetzten Katalysatoren – insofern die Katalysatoren in Form homogener Katalysatoren eingesetzt werden - lösen, durchgeführt werden.

Ausdrücklich sei festgestellt, dass die Verbindungen, die unter die Definition der Edukte (A) und (B) fallen, keine Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung darstellen, d.h. Lösungsmittel müssen strukturell anders sein als die Verbindungen (A) und (B).

Vorzugsweise werden aprotische Lösungsmittel eingesetzt, etwa Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan oder Tetrahydrofuran).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren lösungsmittelfrei durchgeführt.

Sonstige Parameter

Vorzugsweise wird die Reaktion in Abwesenheit von Säuren mit einem pKa-Wert von 3 oder weniger durchgeführt. Beispiele für Säuren mit einem Pka-Wert von 3 oder weniger sind etwa Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt, beispielsweise im Inertgasstrom (z.B. unter Stickstoff oder Argon oder mittels Durchleiten von Stickstoff oder Argon) oder im Vakuum. Gewünschtenfalls kann auch Komponente (B) selbst, sofern sie zum Einsatz kommt und unter den Reaktionsbedingungen in gasförmigem Zustand vorliegt, als Inertgas dienen.

Aufreinigung

Das erfindungsgemäße Verfahren, das eine isomerisierende Metathese (= eine Tandem-Reaktion Isomerisierung/Metathese) darstellt, führt zu Stoffgemischen, deren Komplexität unter anderem durch die Verfahrensparameter molares Verhältnis der Edukte A und B, Natur des Eduktes B, Partialdruck eines gasförmigen Eduktes B, Reaktionsführung im Vakuum, molares Verhältnis der Katalysatoren, Reaktionszeit und -temperatur gesteuert werden kann. Gewünschtenfalls können die Stoffgemische einer Trennung durch übliche Verfahren unterzogen werden, zum Beispiel destillativ, durch fraktionierte Kristallisation oder durch Extraktion.

Gegebenenfalls können durch das erfindungsgemäße verfahren erhaltenen Produkte einer Hydrierung oder einer erneuten Kreuzmetathese) unterzogen werden. Letzteres (erneute Kreuzmetathese) kann dann eine gewünschte Option sein, wenn man die im Produktgemisch enthaltenen Monocarboxylate in Dicarboxylate überführen möchte).

Verwendung

Die erfindungsgemäß aus ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Mischungen von Olefinen, Mono- und Dicarboxylaten ähneln als solche dem unter dem Namen „metathetisierter Biodiesel“ eingesetzten Treibstoff, können aber gewünschtenfalls auch in eine Monoester- und eine Diesterfraktion aufgespalten werden, die jeweils eigene Anwendungsmöglichkeiten bieten: Monocarboxylatmischungen eignen sich etwa für Kunststoffanwendungen, Tenside, Hydrauliköle und Schmierstoffe. Ungesättigte Dicarboxylate können nicht aus Erdöl gewonnen werden, spielen aber eine wichtige Rolle für die Herstellung von Riechstoffen, Klebern und Spezialantibiotika. Gleichzeitig ermöglichen sie aufgrund der vorhandenen Doppelbindung weitere Modifikationen, zum Beispiel für neuartige bio-basierte Polyester, Polyamide, Polyurethane, Harze, Fasern, Beschichtungen und Klebstoffe.

Beispiele

Eingesetzte Substanzen

Katalysator (A)	Verbindung der Struktur (I-a), wobei X= Br ist und die Reste R ¹ , R ² und R ³ die Bedeutung tert-Butyl haben.
Katalysator (B1)	Verbindung der Struktur (II-c)
Katalysator (B2)	Verbindung der Struktur (II-d)
Katalysator (B3)	Verbindung der Struktur (II-e)
Katalysator (B4)	Verbindung der Struktur (II-f)
Katalysator (B5)	Verbindung der Struktur (II-g)
Pd(dba)₂	Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0)
BDTBPB	1,2-Bis-(di- <i>t</i> -butylphosphinomethyl)-benzol
Umicore M11	Dichlor-(3-phenyl-1H-inden-1-yliden)-bis(isobutylphosphon)-ruthenium(II)

Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel 1: Isomerisierende Selbstmetathese von Ölsäure

Reaktion:

In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (1,2 mg, 1,5 µmol), und Katalysator (B1) (2,3 mg, 3 µmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurden Hexan (0,5 mL) und Ölsäure (90%-ig, 1,5 mmol, 471 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 4 h gerührt.

Analytik:

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Methanol (2 mL) und konz. Schwefelsäure (50 µL) per Spritze zugegeben und die Mischung für 2 h bei 70 °C gerührt. Das GC der Mischung zeigte eine C₁₀ bis mind. C₂₂ Olefinfraktion, ungesättigte Monoester C₁₀ bis mind. C₂₆ und ungesättigte Diester C₁₂ bis mind. C₂₂. Einzelheiten können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1. Produktverteilung bei Beispiel 1

Fraktion	Olefine (%) ^{a)}	Monoester (%) ^{a)}	Diester (%) ^{a)}
C10	- ^{b)}	- ^{b)}	-
C11	0,28	3,31 ^{c)}	- ^{b)}
C12	0,54	3,83	0,17
C13	0,91	4,03 (mit C19 Olefin)	0,31
C14	1,24	3,95 (mit C20 Olefin)	1,15
C15	2,03	4,30 (mit C21 Olefin)	2,04
C16	2,54	4,66 (mit C22 Olefin)	3,32
C17	3,31	5,62 (mit C23 Olefin)	4,34
C18	3,83 ^{c)}	6,27 ^{c)}	4,55 ^{c)}
C19	4,03 (mit C13 Monoester)	6,65	4,48
C20	3,95 (mit C14 Monoester)	5,77	3,79 ^{c)}
C21	4,30 (mit C15 Monoester)	4,31	2,75
C22	4,66 (mit C16 Monoester)	3,00 ^{c)}	1,67
C23	5,62 (mit C17 Monoester)	1,68	-
C24	-	1,08	-
C25	-	0,59	-
C26	-	0,19	-

^{a)} gaschromatographische Analyse. Angegeben sind jeweils die Gehalte aller Doppelbindungsisomeren einer bestimmten Kettenlänge; ^{b)} kürzere Ketten nicht aufgelöst; ^{c)} Vergleich mit authentischer Probe

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurde im Gegensatz zu herkömmlichen Metathesereaktionen mit Fettsäuren für jede Produkt-Verbindungs-kategorie (Olefine, Monoester und Diester) eine breite Kettenlängenverteilung ausgehend von einer einheitlichen Verbindung erhalten. Diese enthält viele Verbindungen, die auf anderem Wege nicht oder nur sehr aufwändig zugänglich sind. Derartige bio-basierte Produkte haben sich in ökologischer Hinsicht als vorteilhaft erwiesen, etwa unter Zuhilfenahme der sog. life-cycle-analysis.

Beispiel 2: Isomerisierende Kreuzmetathese von Ölsäure und Maleinsäure

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (5,8 mg, 7,5 µmol), und Katalysator (B2) (12,7 mg, 15 µmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurden

THF (3 mL) und Ölsäure (90%-ig, 1,0 mmol, 314 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 16 h gerührt.

Analytik: Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung ungesättigte Monoester C₇ bis C₂₂ und ungesättigte Diester C₄ bis C₂₂. Einzelheiten können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2. Produktverteilung bei Beispiel 2

Fraktion	Monoester (%) ^{a)}	Diester (%) ^{a)}
C4	-	24,51 ^{c)}
C5	-	0,36
C6	- ^{b)}	0,92
C7	0,24	3,77
C8	0,6	0,94
C9	1,17	2,68 (mit C14 Monoester)
C10	1,73	
C11	2,67	3,77
C12	3,32	4,22
C13	2,84	0,92
C14	2,68 (mit C9 Diester)	0,33
C15	2,37	0,58
C16	3,49	1,22
C17	5,07	2,23
C18	6,17	3,58
C19	4,97	2,74
C20	3,09	1,12
C21	1,46	1,00
C22	0,81	0,33
C23	-	-
^{a)} gaschromatographische Analyse. Angegeben sind jeweils die Gehalte aller Doppelbindungsisomeren einer bestimmten Kettenlänge; ^{b)} kürzere Ketten nicht aufgelöst; ^{c)} hauptsächlich aus Startmaterial (B) Maleinsäure		

Die Umsetzung gemäß Beispiel 2 eröffnet erstmalig einen Zugang zu Produktgemischen aus Mono- und Dicarboxylaten mit breiter Kettenlängenverteilung. Eine solche Mischung lässt sich nur durch die hierin beschriebene Tandemreaktion der isomerisierenden Kreuzmetathese

erreichen, nicht jedoch durch sequentielle Isomerisierung-Kreuzmetathese oder Kreuzmetathese-Isomerisierung. Die Umsetzung gemäß Beispiel 2 steht exemplarisch für eine große Bandbreite an isomerisierenden Kreuzmetathesereaktionen, bei der ein oder mehrere Edukte (A) und Edukte (B) eingesetzt werden können.

Beispiel 3: Isomerisierende Selbstmetathese von Ölsäure mit Katalysator B1

Reaktion In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (11 mg, 14,2 μ mol), und Katalysator (B1) (11 mg, 15 μ mol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Ölsäure (90%-ig, 3 mmol, 942 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung eine breite Verteilung wie in Tabelle 1.

Beispiel 4: Isomerisierende Selbstmetathese von Methyloleat mit Katalysator B1

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (5,8 mg, 7,5 μ mol), und Katalysator (B1) (9,4 mg, 12,5 μ mol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Methyloleat (90%-ig, 2,66 mmol, 876 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik:

Das GC der Mischung zeigte eine breite Verteilung wie in Tabelle 1.

Beispiel 5: Isomerisierende Selbstmetathese von Ölsäure mit Katalysator B2

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (7 mg, 9 μ mol), und Katalysator (B2) (12,7 mg, 15 μ mol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Ölsäure (90%-ig, 3 mmol, 942 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik:

Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung eine breite Verteilung wie in Tabelle 1.

Beispiel 6: Isomerisierende Selbstmetathese von Methyloleat mit Katalysator B2

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (5,8 mg, 7,5 μmol), und Katalysator (B2) (10,5 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Methyloleat (90%-ig, 2,66 mmol, 876 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Das GC der Mischung zeigte eine breite Verteilung wie in Tabelle 1.

Beispiel 7: Isomerisierende Selbstmetathese von Methyloleat mit Katalysator B3

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (5,8 mg, 7,5 μmol), und Katalysator (B3) (7,6 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Methyloleat (90%-ig, 2,66 mmol, 876 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Das GC der Mischung zeigte eine breite Verteilung wie in Tabelle 1.

Beispiel 8: Isomerisierende Ethenolyse von Ölsäure

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Katalysator (A) (3.07 mg, 3.8 μmol , 0.0075 Äquiv.), und Katalysator (B4) (6.66 mg, 7.5 μmol , 0.015 Äquiv.) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Ethylen (Reinheit N30, 1 bar) gespült. Per Spritze wurden Hexan (3.0 mL) und Ölsäure (99%-ig, 0,5 mmol, 143 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 50 °C für 16 h gerührt.

Analytik: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Methanol (2 mL) und konz. Schwefelsäure (50 μL) per Spritze zugegeben und die Mischung für 2 h bei 70 °C gerührt. Das GC der Mischung zeigte vollen Umsatz der Fettsäure in ein Gemisch aus Olefinen, ungesättigten Mono- und Diestern, wovon die Olefinfraktion exemplarisch detailliert analysiert wurde. Die Abtrennung der Olefinfraktion erfolgte nach Abkühlen durch Versetzen der Reaktionsmischung mit Methanol (2.0 mL), Wasser (0.6 mL) und gepulvertem NaOH

(200 mg). Dieses Gemisch wurde für 4 h bei 80 °C unter 1 bar Ethylendruck gerührt. Nach Extraktion mit Hexan und Filtration durch basisches Aluminiumoxid erfolgte die Analyse per GC. Es resultierte die in 3 angegebene Kettenlängenverteilung der Olefine.

Tabelle 3. Kettenlängenverteilung der Olefin-Fraktion bei Beispiel 8.

Kettenlänge	Fläche%	rel. Fläche%
C7*	8.610	13.51
C8	9.411	14.77
C9	9.861	15.47
C10	9.590	15.05
C11	8.051	12.63
C12	5.467	8.58
C13	3.923	6.16
C14	2.689	4.22
C15	1.904	2.99
C16	1.500	2.35
C17	1.037	1.63
C18	0.839	1.32
C19	0.474	0.74
C20	0.201	0.32
C21	0.116	0.18
C22	0.056	0.09
C23	—	—

*C6-Fraktion aufgrund überlappender Signale nicht aufgelöst.

Wie aus Tabelle 33 hervorgeht, wurde im Gegensatz zur isomerisierenden Selbstmetathese von Ölsäure eine Olefinfraktion mit deutlich verkürzten Kettenlängen erhalten. Speziell kurz- und mittelkettige Olefine, wie sie sonst nur aus petrochemischen Destillaten zugänglich, werden auf diese Weise aus Fettsäuren zugänglich. Der Großteil der Kohlenstoffatome im Produktgemisch stammt aus nachwachsenden Quellen, wodurch der Prozess eine Alternative zur Ethylenoligomerisierung mittels SHOP-Verfahren darstellen kann.

Beispiel 9: Isomerisierende Kreuzmetathese von Ölsäure und (E)-3-Hexendisäure

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden (E)-3-Hexendisäure (73.5 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äquiv.), Katalysator (A) (5.1 mg, 6.3 µmol, 0.025 Äquiv), und Katalysator (B5) (7.9 mg, 12.5 µmol, 0.05 Äquiv.) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurden THF

(1.0 mL) und Ölsäure (99%-ig, 0,25 mmol, 71.3 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 60 °C für 16 h gerührt.

Analytik: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Methanol (2 mL) und konz. Schwefelsäure (50 µL) per Spritze zugegeben und die Mischung für 2 h bei 70 °C gerührt. Das GC der Mischung zeigte vollen Umsatz der beiden Carbonsäuren in ein Gemisch aus Olefinen, ungesättigten Mono- und Diestern, wovon die Olefinfraktion exemplarisch detailliert analysiert wurde. Die Abtrennung der Olefinfraktion erfolgte nach Abkühlen durch Versetzen der Reaktionsmischung mit Methanol (2.0 mL), Wasser (0.6 mL) und gepulvertem NaOH (200 mg). Dieses Gemisch wurde für 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Extraktion mit Hexan und Filtration durch basisches Aluminiumoxid erfolgte die Analyse per GC. Es resultierte die in 4 angegebene Kettenlängenverteilung der Olefine, stellvertretend für die komplexe Analytik des Gesamtgemisches.

Tabelle 4. Kettenlängenverteilung der Olefinfraktion bei Beispiel 9.

Kettenlänge	Fläche%	rel. Fläche%
C7	0.008	8.54
C8	0.011	11.76
C9	0.011	11.63
C10	0.011	10.94
C11	0.010	10.33
C12	0.009	9.32
C13	0.007	6.76
C14	0.008	8.08
C15	0.006	6.03
C16	0.004	4.61
C17	0.004	3.98
C18	0.003	2.85
C19	0.002	2.07
C20	0.002	1.72
C21	0.001	1.37
C22	–	–

Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (7,19 mg, 12,5 μmol), BDTBPB (24,7 mg, 6,25 μmol) und Katalysator (B3) (7,6 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Ölsäure (90%-ig, 2,83 mmol, 887 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung nur Spuren von Selbstmetatheseprodukten (3% Octadec-9-en, 4% Dimethyl-1,18-octadec-9-enoat), der Rest verteilt sich auf Doppelbindungsisomeren C18:1 des Methyloleat.

Bewertung/Kommentar: Die Reaktion des Vergleichsbeispiels 1 zeigte lediglich Isomerisierungsaktivität, jedoch wurde die Olefinmetathese fast vollständig inhibiert. Es wurde keine breite und ausgewogene Produktverteilung wie in Beispiel 1 erreicht.

Vergleichsbeispiel 2

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2 mg, 5 μmol), BDTBPB (24,7 mg, 6,25 μmol) und Katalysator (B2) (10,5 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Ölsäure (90%-ig, 2,83 mmol, 887 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung dominante Anteile an Selbstmetatheseprodukten (18% Octadec-9-en, 21% Dimethyl-1,18-octadec-9-enoat) und nicht-isomerisiertem Startmaterial (31% Methyloleat). Der Rest verteilte sich auf Doppelbindungsisomeren C18:1 des Methyloleat und Spuren (<0.5%) von Metatheseprodukten mit anderen Kettenlängen.

Bewertung/Kommentar:

Die Reaktion des Vergleichsbeispiels 2 zeigte lediglich Metatheseaktivität, jedoch wurde die Isomerisierung fast vollständig inhibiert. Es wurde keine breite und ausgewogene Produktverteilung wie in Beispiel 1 erreicht.

Vergleichsbeispiel 3

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2 mg, 5 μmol), BDTBPB (24,7 mg, 6,25 μmol) und Katalysator (Umicore M11) (9,5 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Ölsäure (90%-ig, 2,83 mmol, 887 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Nach Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure analog zu Beispiel 1 zeigte das GC der Mischung nur geringe Anteile an Selbstmetatheseprodukten (3% Octadec-9-en, 4% Dimethyl-1,18-octadec-9-enoat). Zu ca. 80% waren Doppelbindungsisomeren C18:1 des Methyloleat vorhanden. Produkte anderer Kettenlängen wurden nur in Spuren (<0.3%) detektiert.

Bewertung/Kommentar: Die Reaktion des Vergleichsbeispiels 3 zeigte lediglich Isomerisierungsaktivität, jedoch wurde die Olefinmetathese fast vollständig inhibiert. Es wurde keine breite und ausgewogene Produktverteilung wie in Beispiel 1 erreicht.

Vergleichsbeispiel 4

Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (7,19 mg, 12,5 μmol), BDTBPB (24,7 mg, 6,25 μmol) und Katalysator (B2) (10,5 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Methyloleat (90%-ig, 2,66 mmol, 876 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Das GC der Mischung zeigte dominante Anteile an Selbstmetatheseprodukten (24% Octadec-9-en, 24% Dimethyl-1,18-octadec-9-enoat) und 33% nicht-isomerisiertes Startmaterial (Methyloleat). Produkte anderer Kettenlängen waren nur in Spuren (<0.3%) vorhanden.

Bewertung/Kommentar: Die Reaktion des Vergleichsbeispiels 4 zeigte lediglich Metatheseaktivität, jedoch wurde die Isomerisierung fast vollständig inhibiert. Es wurde keine breite und ausgewogene Produktverteilung wie in Beispiel 1 erreicht.

Vergleichsbeispiel 5

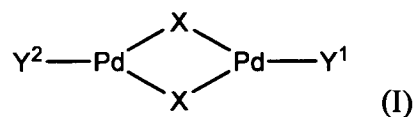
Reaktion: In einem 20 mL-Reaktionsgefäß mit Bördelrand und Rührstäbchen wurden Pd(dba)_2 (7,19 mg, 12,5 μmol), BDTBPB (24,7 mg, 6,25 μmol) und Katalysator (B1) (9,4 mg, 12,5 μmol) vorgelegt, das Gefäß mit einem Septum verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Per Spritze wurde Methyloleat (90%-ig, 2,66 mmol, 876 mg) zugegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt.

Analytik: Das GC der Mischung zeigte dominante Anteile an Selbstmetatheseprodukten (30% Octadec-9-en, 30% Dimethyl-1,18-octadec-9-enoat) und 23% nicht-isomerisiertes Startmaterial (Methyloleat). Produkte anderer Kettenlängen waren nur in Spuren (<0.3%) vorhanden.

Bewertung/Kommentar: Die Reaktion des Vergleichsbeispiels 5 zeigte lediglich Metatheseaktivität, jedoch wurde die Isomerisierung fast vollständig inhibiert. Es wurde keine breite und ausgewogene Produktverteilung wie in Beispiel 1 erreicht.

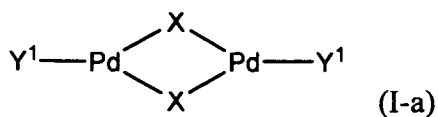
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend ungesättigte Verbindungen, wobei man (A) ein oder mehrere ungesättigte Monocarbonsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen oder Ester dieser Monocarbonsäuren und gegebenenfalls (B) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer C=C-Doppelbindung (wobei die Verbindungen (B) von den Verbindungen (A) verschieden sind) in Gegenwart eines Palladium-Katalysators und eines Ruthenium-Katalysators einer Tandem-Reaktion Isomerisierung/Metathese unterwirft, mit der Maßgabe, dass man als Palladium-Katalysatoren Verbindungen einsetzt, die mindestens ein Strukturelement Pd-P(R¹R²R³) enthalten, wobei die Reste R¹ bis R³ - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R³ einen beta-Wasserstoff enthält, wobei man den Palladium-Katalysator als solchen einsetzt oder in situ erzeugt, mit der Maßgabe, dass das Verfahren in Abwesenheit von Substanzen durchgeführt wird, die einen pKa-Wert von 3 oder weniger aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Palladium-Katalysator zwei Pd-Atome pro Molekül enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die beiden Pd-Atome über einen Spacer X miteinander verbunden sind, wobei der Spacer ausgewählt ist aus Halogen, Sauerstoff, O-Alkyl, Schwefel, Schwefel-Alkyl, disubst. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Nitril, Diolefin.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Palladium-Katalysatoren die Verbindungen der Formel (I)



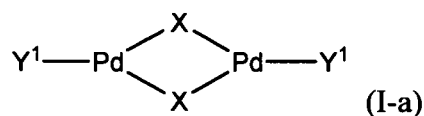
eingesetzt, worin bedeuten: X ein Spacer ausgewählt aus Halogen, Sauerstoff und O-Alkyl, Y¹ eine Gruppe P(R¹R²R³), worin R¹, R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben, Y² eine Gruppe P(R⁴R⁵R⁶), worin R⁴, R⁵ und R⁶ - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Palladium-Katalysatoren die Verbindungen der Formel (I-a)



eingesetzt, worin bedeuten: X ein Spacer ausgewählt aus Halogen, Sauerstoff und O-Alkyl, Y¹ eine Gruppe P(R¹R²R³), worin R¹, R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben, Y² eine Gruppe P(R⁴R⁵R⁶), worin R⁴, R⁵ und R⁶ - unabhängig voneinander - jeweils 2 bis 10 C-Atome aufweisen, die jeweils aliphatisch, alicyclisch, aromatisch, oder heterocyclisch sein können.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Palladium-Katalysatoren die Verbindungen der Formel (I-a)



einsetzt, bei denen der Spacer X Brom ist und die Reste R¹, R² und R³ die Bedeutung tert-Butyl haben.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei dem Palladium-Katalysator um einen homogenen Katalysator handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei dem Palladium-Katalysator um einen heterogenen Katalysator handelt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei man die Reaktion in einem aprotischen Lösungsmittel durchführt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei man die Reaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei man in Abwesenheit von Säuren mit einem pKa-Wert von 3 oder weniger durchführt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei man die Reaktion unter Abwesenheit von Sauerstoff durchführt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Verbindungen (A) auswählt aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren mit 14 bis 24 C-Atomen und der Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit 14 bis 24 C-Atomen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei man die Reaktion bei 40 bis 80 °C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C67/333 C07C69/593 C07C67/475 C07C69/52 C07C1/207 C07C11/02 C07C51/353 C07C57/03 C07C57/13 C11C3/00 B01J31/24		
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 C11C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/062763 A2 (CARGILL INC [US]; MILLIS JAMES R [US]; TUPY MICHAEL J [US]; ABRAHAM TI) 29 July 2004 (2004-07-29) claims 1-2,4; compound 20 -----	1-4,6, 8-15
A	----- WO 2010/020368 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]; SAMORSKI MARKUS [DE]; DIERKER MARKUS [DE]) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application claim 1 -----	7 1-4,6-15
A	----- WO 2011/011173 A2 (LUMMUS TECHNOLOGY INC [US]; RAMACHANDRAN BALA [US]; CHOI SUKWON [US];) 27 January 2011 (2011-01-27) example 11 ----- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-4,6-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">16 May 2012</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29/05/2012</div>
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Steinreiber, J</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/083609 A1 (BASF AG [DE]; ROEPER MICHAEL [DE]; STEPHAN JUERGEN [DE]; SCHINDLER GOE) 24 October 2002 (2002-10-24) page 3, line 40 - page 4, line 34; claim 1 -----	1-4,6-15
A	US 2005/043574 A1 (POWERS DONALD H [US] ET AL) 24 February 2005 (2005-02-24) paragraph [0038] - paragraph [0039]; claim 1; example -----	1-4,6-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2004062763	A2	29-07-2004	BR	PI0406756 A	20-12-2005
			CA	2512815 A1	29-07-2004
			CN	1802341 A	12-07-2006
			EP	1603857 A2	14-12-2005
			US	2007270621 A1	22-11-2007
			WO	2004062763 A2	29-07-2004

WO 2010020368	A1	25-02-2010	CN	102131763 A	20-07-2011
			EP	2157076 A1	24-02-2010
			EP	2313361 A1	27-04-2011
			JP	2012500237 A	05-01-2012
			KR	20110044234 A	28-04-2011
			US	2011171147 A1	14-07-2011
			WO	2010020368 A1	25-02-2010

WO 2011011173	A2	27-01-2011	AR	080062 A1	14-03-2012
			CA	2748877 A1	27-01-2011
			CN	102341358 A	01-02-2012
			EP	2456738 A2	30-05-2012
			SG	175783 A1	29-12-2011
			TW	201114736 A	01-05-2011
			US	2011021858 A1	27-01-2011
			WO	2011011173 A2	27-01-2011

WO 02083609	A1	24-10-2002	EP	1379489 A1	14-01-2004
			US	2004138512 A1	15-07-2004
			WO	02083609 A1	24-10-2002

US 2005043574	A1	24-02-2005	NONE		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07C67/333	C07C69/593
	C07C11/02	C07C51/353
	B01J31/24	
	C07C67/475	C07C69/52
	C07C57/03	C07C57/13
		C07C1/207
		C11C3/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07C C11C B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/062763 A2 (CARGILL INC [US]; MILLIS JAMES R [US]; TUPY MICHAEL J [US]; ABRAHAM TI) 29. Juli 2004 (2004-07-29)	1-4,6, 8-15
A	Ansprüche 1-2,4; Verbindung 20	7
A	WO 2010/020368 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]; SAMORSKI MARKUS [DE]; DIERKER MARKUS [DE]) 25. Februar 2010 (2010-02-25)	1-4,6-15
	in der Anmeldung erwähnt	
	Anspruch 1	
A	WO 2011/011173 A2 (LUMMUS TECHNOLOGY INC [US]; RAMACHANDRAN BALA [US]; CHOI SUKWON [US];) 27. Januar 2011 (2011-01-27)	1-4,6-15
	Beispiel 11	
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2012		29/05/2012
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 Steinreiber, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/083609 A1 (BASF AG [DE]; ROEPER MICHAEL [DE]; STEPHAN JUERGEN [DE]; SCHINDLER GOE) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Seite 3, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 34; Anspruch 1 -----	1-4,6-15
A	US 2005/043574 A1 (POWERS DONALD H [US] ET AL) 24. Februar 2005 (2005-02-24) Absatz [0038] - Absatz [0039]; Anspruch 1; Beispiel -----	1-4,6-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004062763	A2	29-07-2004	BR	PI0406756 A	20-12-2005
			CA	2512815 A1	29-07-2004
			CN	1802341 A	12-07-2006
			EP	1603857 A2	14-12-2005
			US	2007270621 A1	22-11-2007
			WO	2004062763 A2	29-07-2004

WO 2010020368	A1	25-02-2010	CN	102131763 A	20-07-2011
			EP	2157076 A1	24-02-2010
			EP	2313361 A1	27-04-2011
			JP	2012500237 A	05-01-2012
			KR	20110044234 A	28-04-2011
			US	2011171147 A1	14-07-2011
			WO	2010020368 A1	25-02-2010

WO 2011011173	A2	27-01-2011	AR	080062 A1	14-03-2012
			CA	2748877 A1	27-01-2011
			CN	102341358 A	01-02-2012
			EP	2456738 A2	30-05-2012
			SG	175783 A1	29-12-2011
			TW	201114736 A	01-05-2011
			US	2011021858 A1	27-01-2011
			WO	2011011173 A2	27-01-2011

WO 02083609	A1	24-10-2002	EP	1379489 A1	14-01-2004
			US	2004138512 A1	15-07-2004
			WO	02083609 A1	24-10-2002

US 2005043574	A1	24-02-2005	KEINE		
