

University of Groningen

Novel sulfonate compounds

Barta Weissert, Katalin; Hochegger, Markus; Fridrich, Balint

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2023

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Barta Weissert, K., Hochegger, M., & Fridrich, B. (2023). Novel sulfonate compounds. (Patent No. WO2023046766).

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

(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
30. März 2023 (30.03.2023)

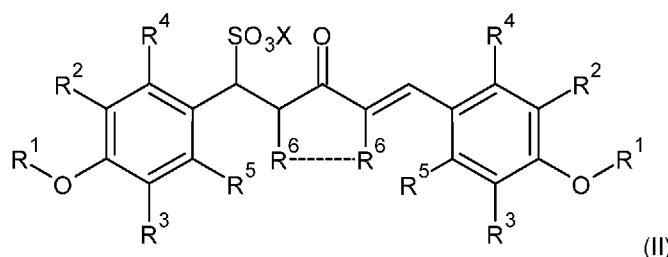
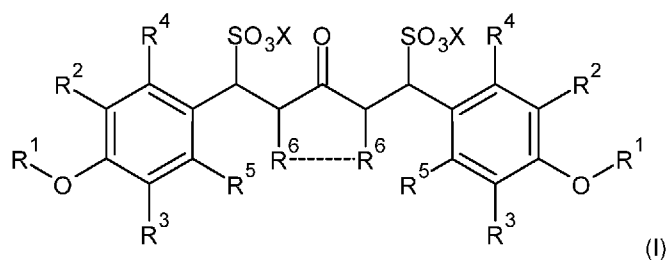


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/046766 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07C 309/24 (2006.01) CIID 1/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/076252
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. September 2022 (21.09.2022)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 21198127.9 21. September 2021 (21.09.2021) EP
- (71) Anmelder: **KARL FRANZENS UNIVERSITÄT GRAZ** [AT/AT]; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN** [NL/NL]; Broerstraat 5, 9712 CP Groningen (NL).
- (72) Erfinder: **BARTA WEISSERT, Katalin**; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **HOCHEGGER, Markus**; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **BÁLINT, Fridrich**; Nijenborgh 7, 9747 AG Groningen (NL).
- (74) Anwalt: **ELLMAYER, Wolfgang**; Mariahilfer Strasse 50, 1070 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST,

(54) Title: NOVEL SULFONATE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE SULFONAT-VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to novel sulfonate compounds of the formula (I) or (II), in which the R^1 are selected from hydrocarbon groups with 4 to 26 C atoms and optionally at least one O or S atom; R^2 to R^5 are selected, independently of one another, from hydrogen and hydrocarbon groups with 1 to 26 C atoms and optionally at least one O or S atom; R^6 are selected, independently of one another, from hydrogen and hydrocarbon groups with 1 to 6 carbon atoms, wherein the two groups R^6 are optionally connected together, as indicated by the dashed line, in order to form a five- or six-membered ring comprising the carbonyl carbon; and the X are selected, independently of one another, from monovalent and multivalent cations X^{n+} , in which $n \geq 1$, including H^+ . In formula (I), the two X optionally represent a multivalent cation together. The invention also relates to a method for producing same and to the use thereof as surfactants.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Sulfonat-Verbindungen der Formel (I) oder (II), worin die R^1 aus Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 C-Atomen und gegebenenfalls zumindest einem O- oder S-Atom ausgewählt sind; R^2 bis R^5



WO 2023/046766 A1

SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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)

jeweils unabhängig aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 26 C-Atomen und gegebenenfalls zumindest einem O- oder S-Atom ausgewählt sind; die R⁶ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die beiden Reste R⁶ gegebenenfalls, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind; und die X jeweils unabhängig aus ein- und mehrwertigen Kationen Xⁿ⁺, worin n ≥ 1 ist, einschließlich H⁺, ausgewählt sind, wobei in Formel (I) gegebenenfalls beide X zusammen ein mehrwertiges Kation darstellen; sowie ein Herstellungsverfahren dafür und ihre Verwendung als Tenside.

Neue Sulfonat-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Sulfonat-Verbindungen, ein Herstellungsverfahren dafür sowie deren Verwendung als Tenside.

5 HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Lignin stellt ein im Überfluss vorkommendes aromatisches Biopolymer dar, dessen Struktur hauptsächlich auf drei substituierten Phenolen, so genannten Monolignolen (p-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol), basiert, die durch eine Vielzahl von unterschiedlichen C-O- und C-C-Bindungen eine amorphe 3-dimensionale Struktur ausbilden. Unterschiedliche Methoden wurden entwickelt, um den katalytischen Abbau von Lignin mittels Depolymerisation zu ermöglichen, um industriell verwertbare mono-
10 molekulare Phenol- und/oder Benzaldehyd-Derivate erhalten zu können. Neben Monomeren, können die Produkte dieser Depolymerisationsprozesse auch phenolische Di-, Tri- und Oligomere enthalten.

15

Erst kürzlich wurden verschiedene Methoden entwickelt, durch welche eine selektive Depolymerisation von Lignin möglich geworden ist, wobei es sich hauptsächlich um reduktive oder oxidative Reaktionsstrategien handelt. Durch Erstere werden üblicherweise Phenol-, Guajacol- oder Syringol-Derivate mit aliphatischen Resten gewonnen,
20 die typischerweise ein bis drei Kohlenstoffatome lang und mit Alkohol-, Aldehyd-, Ester- und/oder Ketonfunktionalitäten versehen sind. Letztere liefern hingegen typischerweise aromatische Aldehyde wie Vanillin oder Syringaldehyd oder ähnlich funktionalisierte Guajacol- und Syringol-Derivate. Die Hauptprodukte solcher Depolymerisationsverfahren umfassen Guajacol und Syringol bzw. Vanillin und Syringaldehyd, die
25 häufig jeweils einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxy-Substituenten am aromatischen Ring aufweisen.

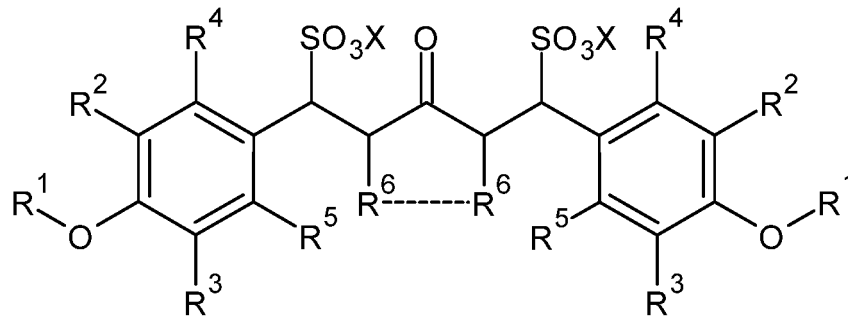
All die genannten Ligninabbauprodukte stellen wertvolle Ressourcen auf biologischer Basis dar, aus denen in den letzten Jahren auch eine Reihe verschiedenster Produkte
30 hergestellt wurden. Den Recherchen der Erfinder zufolge befinden sich darunter allerdings kaum Tenside, obwohl auch auf diesem Gebiet ein Bedarf an Produkten besteht, die auf der Grundlage nicht-essbarer nachwachsender Rohstoffe synthetisierbar sind.

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Synthese neuer chemischer Verbindungen mittels Funktionalisierung dieser Produkte des Ligninabbaus sowie ähnlicher Verbindungen, vorzugsweise auf eine umweltschonende Weise, die sich insbesondere zur Verwendung als Tenside eignen.

5

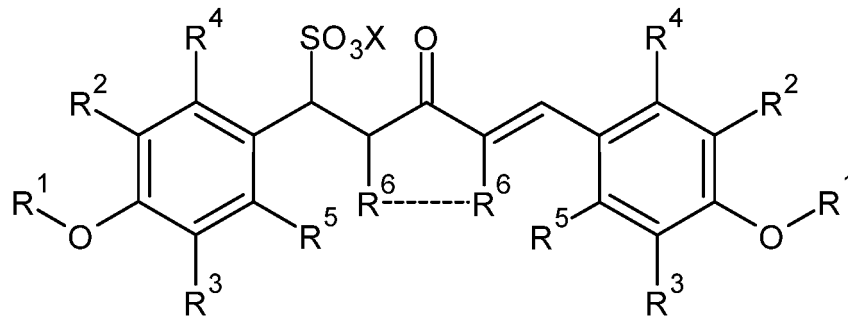
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung von neuen Sulfonat-Verbindungen der Formel (I) oder (II):



(I)

10



(II)

worin

15 die R¹ aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

20 R² bis R⁵ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

die R⁶ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die beiden Reste R⁶ gegebenenfalls, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind;

5 und

die X jeweils unabhängig aus ein- und mehrwertigen Kationen Xⁿ⁺, worin n ≥ 1 ist, einschließlich H⁺, ausgewählt sind, wobei in Formel (I) gegebenenfalls beide X zusammen ein mehrwertiges Kation darstellen.

10 Derartige Disulfonat-Verbindungen der Formel (I) oder entsprechende Monosulfonate der Formel (II) lassen sich, wie die Erfinder festgestellt haben, auf relativ einfache sowie umweltschonende Weise aus leicht verfügbaren Lignin-Abbauprodukten herstellen und eignen sich ausgezeichnet als Tenside. Aufgrund der starken Hydrophilie der Sulfonat-Gruppierung(en) und der Hydrophobie des bzw. der Aromaten reicht sogar
15 eine einstellige Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R¹ bis R⁵ aus, um den Verbindungen die erforderliche Amphiphilie zu verleihen.

Vorzugsweise beträgt die Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R¹ bis R⁵ jedoch
20 zumindest 9 Kohlenstoffatome. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Hydrophobie zu bevorzugen, wenn in den Verbindungen der Formel (I) zwei Sulfonat-Gruppierungen -SO₃X an das zentrale Pentanon gebunden sind. Aber auch der Umstand, dass zu den Hauptprodukten der Depolymerisation von Lignin, wie eingangs erwähnt, Derivate von Vanillin und Syringaldehyd zählen, die häufig noch einen oder zwei zusätzliche Niederalkyl- und/oder -alkoxy-Substituenten aufweisen, vereinfacht die Synthese von
25 erfindungsgemäßen Sulfonat-Verbindungen mit zumindest 9 Kohlenstoffatomen in den Resten R¹ bis R⁵, da R² bis R⁴ bereits mehrere Kohlenstoffatome umfassen. Folglich braucht im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren bloß die freie phenolische OH-Gruppe eines solchen Vanillin- oder Syringaldehyd-Derivats mit einem leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Fettalkylrest verethert zu werden.

30

Da einerseits Fettalkohole in der Natur sowohl in gesättigter als auch in ungesättigter Form, d.h. mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen vorkommen, und anderer-

seits, wie eingangs erwähnt, die Lignin-Abbauprodukte auch mehr als einen aromatischen, aber auch nicht-aromatische Ringe (z.B. Dioxolan) als Substituenten umfassen können, sind in der Definition von R^1 bis R^5 gemäß vorliegender Erfindung sowohl gesättigte als auch ungesättigte sowie zyklische Reste umfasst.

5

Dass neben den Disulfonat-Verbindungen der Formel (I) auch Monosulfonate der Formel (II) von der vorliegenden Erfindung umfasst sind, liegt an der Sulfonierung mittels Addition von Hydrogensulfit in Schritt 3) des erfindungsgemäßen Verfahrens, was in Bezug auf diesen zweiten Aspekt der Erfindung näher erläutert und durch die späteren

10 Beispiele belegt wird.

15

Allgemein ist festzustellen, dass hierin unter "Sulfonat" nicht nur Salze der Sulfonsäure-Gruppe(n), sondern jeweils auch die freie Säure zu verstehen ist, sofern der Kontext nichts anderes erfordert. Dies wird auch durch die obige Definition des Gegenions X

15 belegt, in die ausdrücklich auch H^+ inkludiert ist. Das liegt daran, dass bei der erfindungsgemäßen Verwendung der neuen Verbindungen als Tenside gemäß dem dritten Aspekt auch die jeweiligen freien Säuren in wässriger Umgebung ionisiert werden und dadurch *in situ* Sulfonat-Gruppen ausbilden.

20

Die untere und obere Grenze für die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 bis R^5 bezieht sich auf die bevorzugte Verwendung von Fettalkylresten zur Veretherung von freien phenolischen OH-Gruppen in den Ausgangsprodukten, für deren Kettenlänge in der Literatur zwischen 4 bis 6 als Untergrenze und zwischen 22 und 26 als Obergrenze angegeben werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine maximale

25 Länge von 18 Kohlenstoffatomen für die im Syntheseverfahren mittels Veretherung eingeführten Fettalkylreste bzw. von 4 Kohlenstoffatomen für die bereits im Ausgangsmaterial an den Aromaten gebundenen Alkyl- bzw. Alkoxy- oder gegebenenfalls auch Alkylthio-Resten, was insbesondere für die Reste R^2 und R^3 in o-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe gilt.

30

Die Option, dass manche Kohlenstoffatome durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, bezieht sich ebenfalls vor allem auf das Substitutionsmuster der vorzugs-

weise durch Lignin-Depolymerisation erhaltenen Ausgangsverbindungen, die, wie eingangs erwähnt, verschiedene Sauerstoff-hältige Funktionalitäten, mitunter aber auch Schwefel-Analoga davon aufweisen können. Andere Heteroatome, wie z.B. Halogene oder Stickstoff, kommen in solchen Verbindungen hingegen kaum vor. Für die Zwecke
5 der vorliegenden Erfindung brauchen daher andere Heteroatome als Sauerstoff und Schwefel wohl nicht in Betracht gezogen zu werden.

In manchen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist daher R^1 C₆-C₂₂-Alkyl, noch bevorzugter C₈-C₁₈-Alkyl. Alternativ oder zusätzlich dazu sind in manchen bevor-
10 zugten Ausführungsformen R^2 und R^3 aus Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl und C₁-C₂₂-Alkoxy, noch bevorzugter aus Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy ausgewählt, wobei z.B. einer von R^2 und R^3 Wasserstoff ist und der andere Methoxy ist oder beide Reste Methoxy sind. Alternativ oder zusätzlich dazu sind in manchen bevorzugten Ausführungsformen R^4 und R^5 aus Wasserstoff, Methyl und Methoxy ausgewählt.
15 Alternativ oder zusätzlich dazu sind in manchen bevorzugten Ausführungsformen die R^6 aus Wasserstoff, Methyl und Ethyl ausgewählt sind oder miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden. Alternativ oder zusätzlich dazu stehen in manchen bevorzugten Ausführungsformen die X jeweils für H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder ein organisches Ammoniumion.

20 In besonders bevorzugten Ausführungsformen stehen herstellungsbedingt jeweils beide der Reste R^1 bis R^5 für denselben Rest, d.h. beide Reste R^1 für denselben C₈-C₁₈-Alkylrest, beide Reste R^2 und beide Reste R^3 für Wasserstoff oder jeweils denselben C₁-C₄-Alkyl- oder denselben C₁-C₄-Alkoxy-Rest sowie beide Reste R^4 und beide Reste
25 R^5 für entweder Wasserstoff, Methyl oder Methoxy. Darüber hinaus stehen in den Disulfonat-Verbindungen der Formel (I) auch beide X für dasselbe Gegenion, d.h. entweder stehen beide für dasselbe einwertige Kation X⁺, oder beide X zusammen sind Teil desselben mehrwertigen Kations Xⁿ⁺, das in solchen Fällen insbesondere ein zweiwertiges Kation X²⁺, wie z.B. Ca²⁺ oder Mg²⁺, ist. In diesen Ausführungsformen ist die
30 neue Disulfonat-Verbindung der Formel (I) um eine durch die zentrale Ketogruppe verlaufende (d.h. in der Formelzeichnung: vertikale) Achse spiegelsymmetrisch.

In manchen besonders bevorzugten Ausführungsformen gilt daher, dass:

die R¹ beide für denselben C₈-C₁₈-Alkylrest stehen;

beide R² und beide R³ jeweils Wasserstoff oder Methoxy sind;

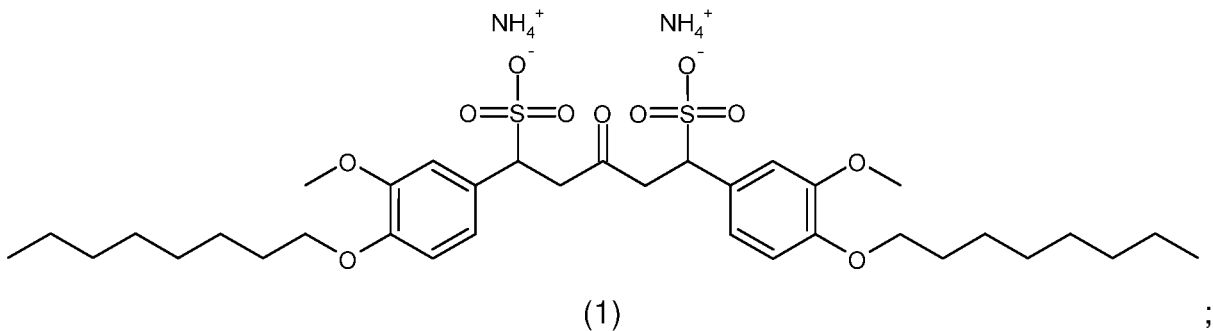
beide R⁴ und beide R⁵ jeweils Wasserstoff sind;

5 die R⁶ beide Wasserstoff oder Methyl sind oder miteinander zu einem Ethylen- oder Propylenrest verbunden sind und somit einen den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden; und

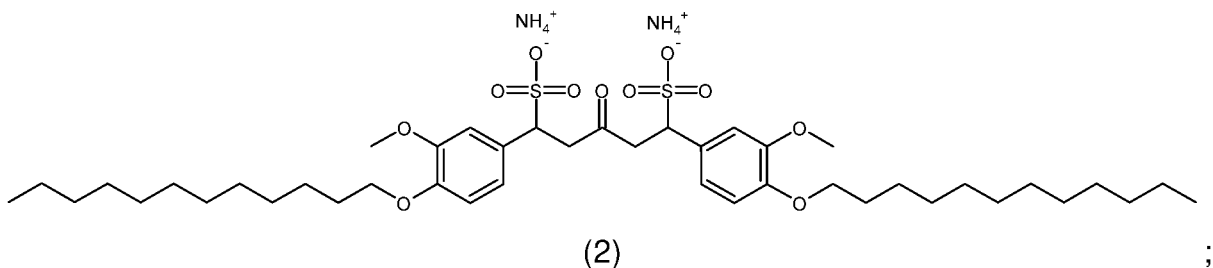
die X jeweils für H⁺, Na⁺, NH₄⁺ oder ein organisches Ammoniumion stehen, das insbesondere (2-Hydroxyethyl)trimethylammonium (Cholin) oder Triethanolammonium
10 ist.

Insbesondere ist die Sulfonat-Verbindung gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung aus den folgenden Verbindungen ausgewählt:

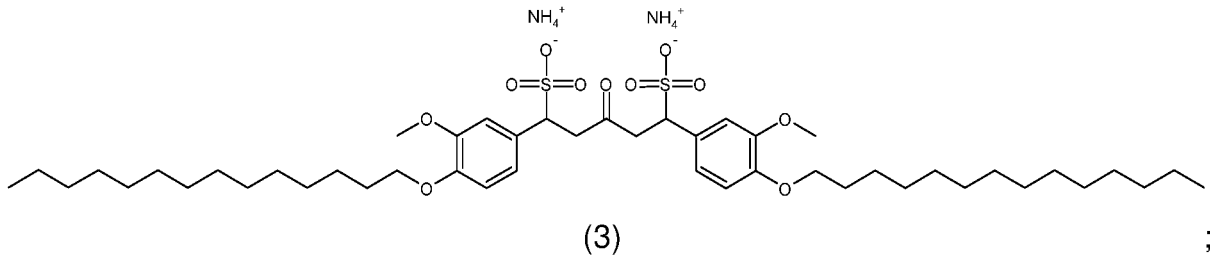
15 1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (1)



20 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (2)

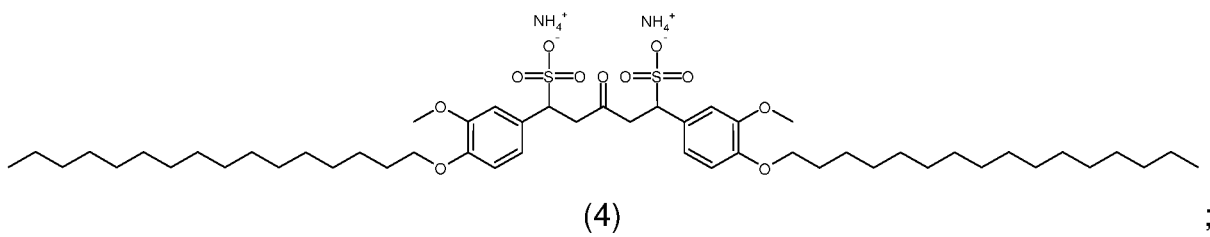


1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (3)



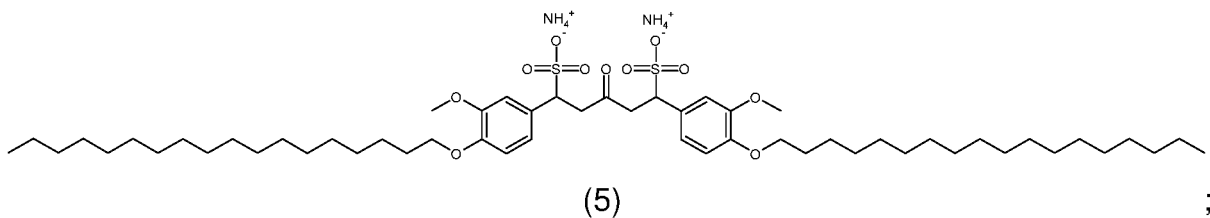
5

1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (4)



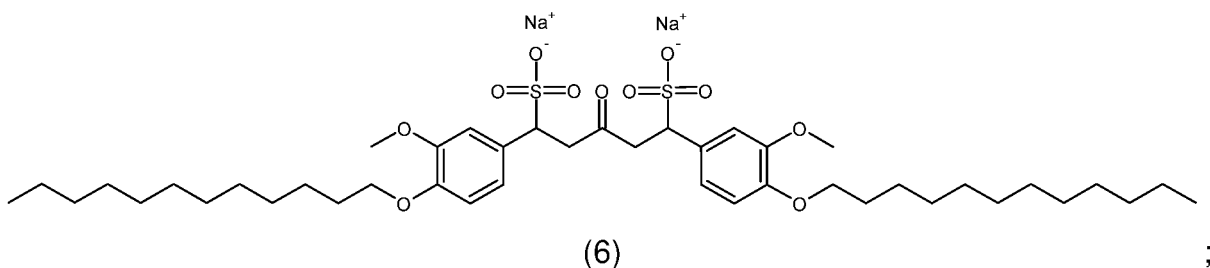
10

1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (5)



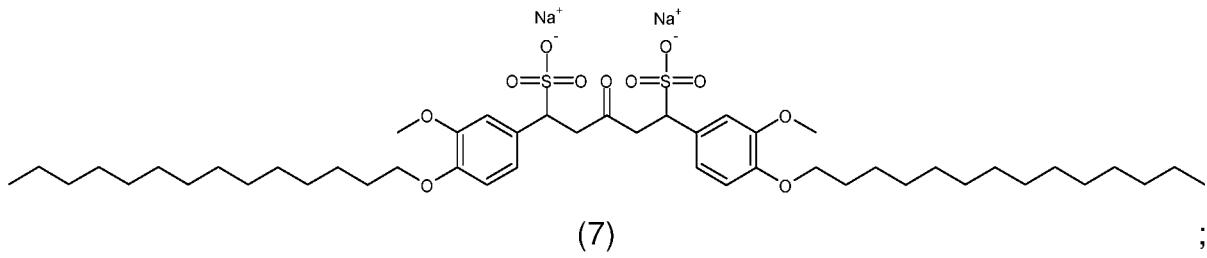
15

1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dinatriumsalz (6)



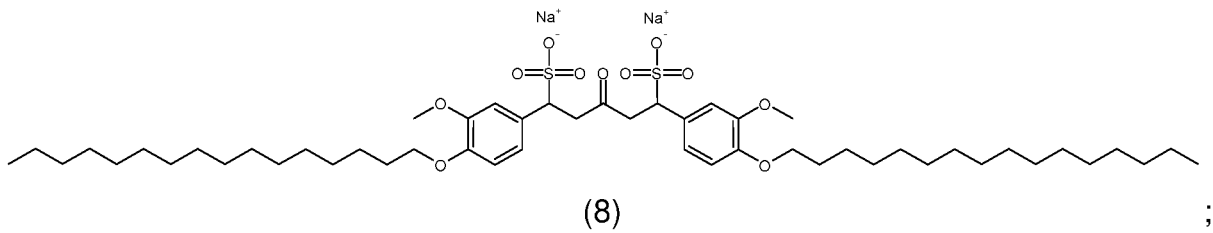
20

1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dinatriumsalz (7)



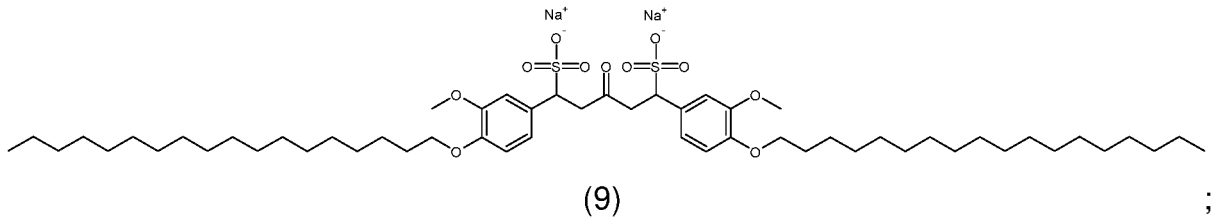
5

1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dinatriumsalz (8)



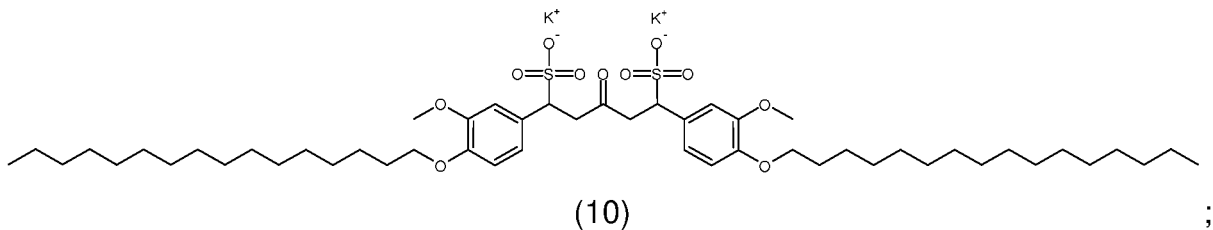
10

1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dinatriumsalz (9)



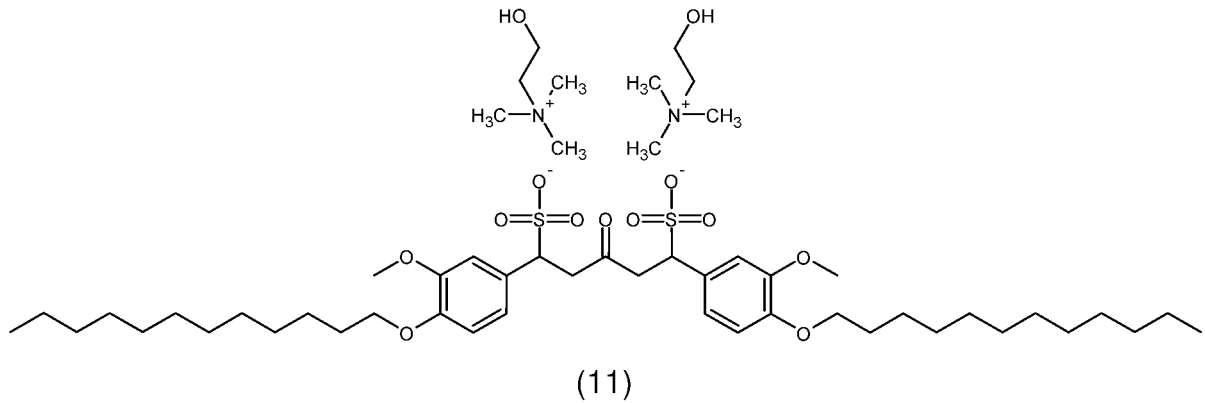
15

1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dikaliumsalz (10)



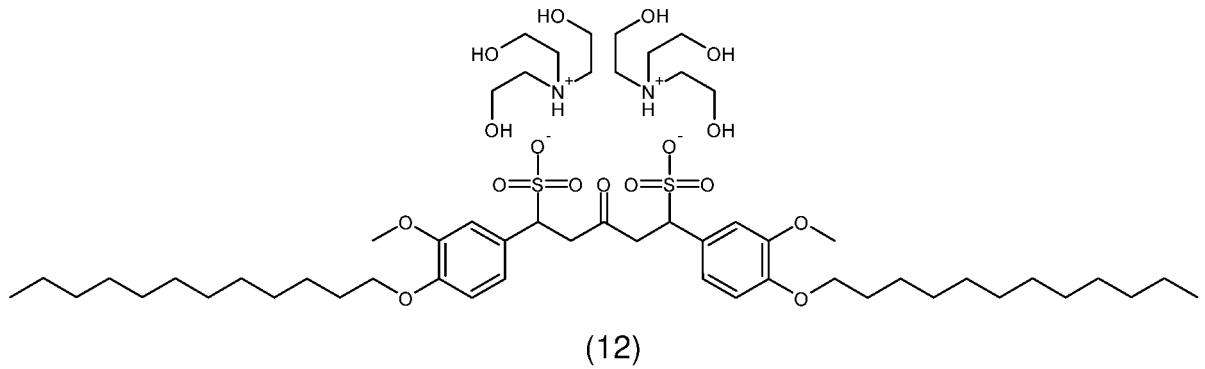
20

1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dicholinsalz
(11)



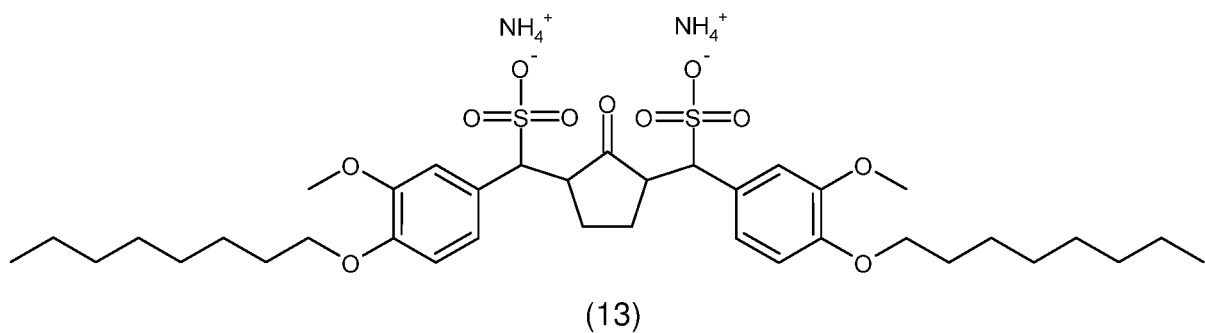
5

1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
bis(triethanolammonium)salz (12)



10

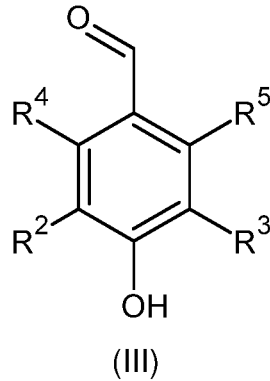
1,1'-(2-Oxocyclopentan-1,3-diyl)-bis[(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-
methansulfonsäure-ammoniumsalz] (13)



15

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Sulfonat-Verbindung gemäß dem ersten Aspekt, das die folgenden Schritte umfasst:

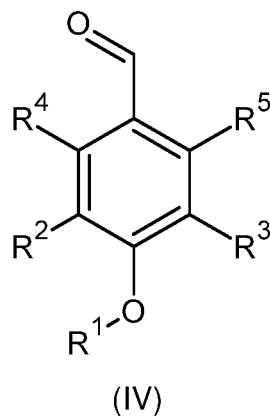
- 1) das Umsetzen eines 4-Hydroxybenzaldehyd-Derivats der nachstehenden Formel (III):



worin

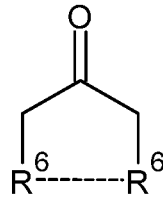
R^2 bis R^5 jeweils unabhängig aus Wasserstoff und linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

mit einer Verbindung der Formel R^1 -Y, worin R^1 aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt ist und Y für eine aus Halogeniden und Sulfonaten ausgewählte Abgangsgruppe steht, mittels einer Veretherungsreaktion nach Williamson in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel, wodurch ein entsprechender Ether der Formel (IV) erhalten wird:



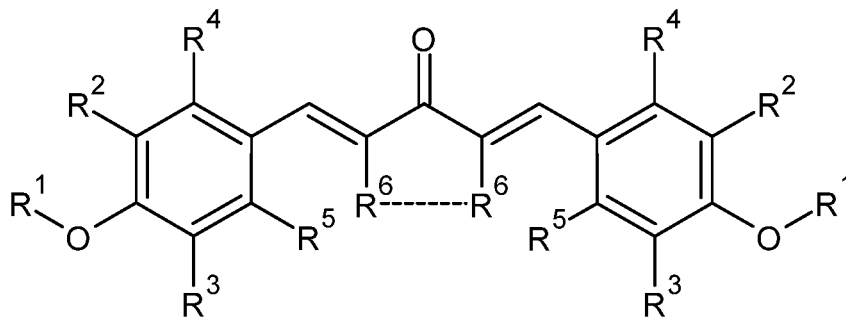
20

2) das Umsetzen des Ethers der Formel (IV) mit einem halben Äquivalent von Aceton oder einem Aceton-Derivat der Formel (V)



(V)

- 5 worin die R^6 jeweils unabhängig aus Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die beiden Reste R^6 gegebenenfalls, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind, mittels einer doppelten gekreuzten Aldol-Kondensationsreaktion nach Claisen-Schmidt
 10 unter Säure- oder Basenkatalyse in einem organischen Lösungsmittel, wodurch ein entsprechendes ungesättigtes Keton der Formel (VI) erhalten wird:



(VI)

;

- 3) das Umsetzen des Ketons der Formel (VI) mit einem Sulfonierungsmittel in
 15 einem alkoholischen Lösungsmittel zur Addition von einem oder zwei Äquivalenten Hydrogensulfit an die Doppelbindung(en) des Ketons der Formel (VI), gegebenenfalls gefolgt von einem Ionenaustausch des so erhaltenen Mono- oder Disulfonats sowie Einführung von vorbestimmten Gegenionen X^{n+} , worin $n \geq 1$ ist, um die Sulfonat-Verbindung der Formel (I) oder (II) zu erhalten.

20

Auf diese Weise ist es gemäß vorliegender Erfindung möglich, durch ein vergleichsweise einfaches und kostengünstiges Verfahren, das eine Abfolge an sich bekannter Einzelreaktionen umfasst, aus Hydroxybenzaldehyd-Derivaten der Formel (III) die neu-

en Sulfonat-Verbindungen zu synthetisieren. In bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei den Ausgangsverbindungen um leicht verfügbare Produkte der Lignin-Depolymerisation, wie z.B. gegebenenfalls substituiertes Vanillin oder Syringaldehyd, und das Verfahren wird auf möglichst umweltschonende Weise durchgeführt.

5

In manchen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird in Schritt 1) als Abgangsgruppe Y das Chlorid oder Bromid, insbesondere das Bromid, eingesetzt; und/oder wird als Base K_2CO_3 , insbesondere zwei Äquivalente K_2CO_3 , eingesetzt; und/oder wird Acetonitril als organisches Lösungsmittel, insbesondere bei Rückflusstemperatur, eingesetzt.

10

Als Abgangsgruppe Y kann beispielsweise auch ein Sulfonat, wie z.B. Mesylat oder Tosylat, eingesetzt werden, allerdings wäre der Einsatz langkettiger Fettalkoholsulfonate unökonomisch, da diese ja selbst bereits Tenside sind, weswegen das Chlorid oder Bromid, insbesondere das Bromid, zu bevorzugen ist. Als Lösungsmittel hat sich, nach einer Reihe von Versuchen mit anderen polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Diethylether und DMF, Acetonitril, insbesondere unter Rückfluss, bewährt, da es die besten Umsätze ergeben und die anschließende Reinigung des Produkts vereinfacht hat. Aus letzterem Grund wird das Hydroxybenzaldehyd-Derivat der Formel (III) auch vorzugsweise in leichtem Überschuss gegenüber der Verbindung der Formel R^1-Y eingesetzt, z.B. in einem Überschuss von 10-15 Mol-%. In Kombination mit der Verwendung von K_2CO_3 als Base bietet dies den zusätzlichen Vorteil, dass das als Nebenprodukt gebildete KBr gewonnen und gewissermaßen rezykliert, d.h. zur Synthese weiterer gewünschter Verbindungen der Formel R^1-Br eingesetzt werden kann. Da es sich dabei vorzugsweise um Fettalkylbromide handelt, können diese mit dem KBr einfach aus Fettalkoholen hergestellt werden.

15

20

25

30

In manchen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird in Schritt 2) Lithiumhydroxid-monohydrat $LiOH.H_2O$ als basischer Katalysator, insbesondere in einer Menge von 1-10 Mol-%, eingesetzt; und/oder wird als organisches Lösungsmittel ein niederer Alkohol, ein Ether oder ein Gemisch davon,

noch bevorzugter Isopropanol, eingesetzt, wobei sich insbesondere eine Reaktionstemperatur von 40-50 °C bewährt hat.

5 Als basischer Katalysator können zwar auch andere Basen, wie z.B. NaOH oder KOH, eingesetzt werden, oder die Reaktion kann unter Phasentransfer-Katalyse, z.B. unter Verwendung von Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) als Katalysator, durchgeführt werden. Allerdings haben die Erfinder mit Lithiumhydroxid-monohydrat $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ die besten Ergebnisse in Bezug auf Umsatz und Reaktionsdauer erzielt. Ähnliches gilt für das bevorzugte Lösungsmittel Isopropanol, anstelle dessen auch Ether, andere Alko-

10 hole wie MeOH oder EtOH, oder Gemische eines Alkohols mit Wasser oder Diethylether einsetzbar sind. Bei Verwendung von Isopropanol brauchen die Reaktionsgemische gar nicht auf dessen Rückflusstemperatur (82,5 °C) erhitzt zu werden, um in kurzer Zeit hohe Umsätze zu erzielen.

15 In manchen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird weiters in Schritt 3)

als Sulfonierungsmittel ein Hydrogensulfit oder Disulfit, noch bevorzugter Natriumhydrogensulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Calciumhydrogensulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, Ammoniumhydrogensulfit NH_4HSO_3 oder Trimethylammoniumsulfit $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{SO}_3$, eingesetzt; und/oder

20 ein Gemisch aus einem niederen Alkohol und Wasser, noch bevorzugter wässriges Methanol oder Isopropanol, als alkoholisches Lösungsmittel eingesetzt; und/oder als Katalysator ein Amin, noch bevorzugter Triethylamin, Triethanolamin oder Cholinhydroxid, eingesetzt.

25 In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden das Hydrogensulfit oder Disulfit in einer Menge von drei Äquivalenten Hydrogensulfit und der Amin-Katalysator in einer Menge von zumindest 20 Mol-%, jeweils bezogen auf das Keton der Formel (VI), eingesetzt und wird als Lösungsmittel wässriges Isopropanol unter Rückfluss eingesetzt, um eine Disulfonat-Verbindung der Formel (I) zu erhalten. Zur Synthese einer

30 Monosulfonat-Verbindung der Formel (II) wird das Hydrogensulfit oder Disulfit hingegen nur in einer Menge von einem Äquivalent Hydrogensulfit eingesetzt, um nur eine Sulfonsäuregruppe an eine der beiden Doppelbindungen des Ketons der Formel

(VI) zu addieren. Darüber hinaus ist es durch Variation der Hydrogensulfit-Äquivalente auch möglich, Gemische aus einem Disulfonat der Formel (I) und einem Monosulfonat der Formel (II) herzustellen, von denen entweder die beiden erhaltenen Produkte isoliert werden können oder auch das Gemisch als solches, gegebenenfalls nach einem
5 anschließenden Ionenaustausch, als Tensid eingesetzt werden kann.

Sofern nicht bereits im Verlauf der Sulfonierung das jeweils gewünschte Gegenion in die Sulfonat-Verbindung der Formel (I) oder (II) eingeführt wurde, z.B. durch Verwendung des entsprechendenamins als Katalysator, wird das in Schritt 3) das erhaltene
10 Sulfonat-Addukt vorzugsweise zunächst einem Ionenaustausch unter Verwendung eines geeigneten sauren Ionenaustauscherharzes und Elution mit Wasser zur Überführung der Sulfonat-Gruppe(n) in (eine) freie Sulfonsäure-Gruppe(n) unterzogen, die gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung der Hydroxide vorbestimmter Gegenionen X^{n+} neutralisiert wird, um die jeweils gewünschte Sulfonat-Verbindung der Formel (I)
15 oder (II) zu erhalten.

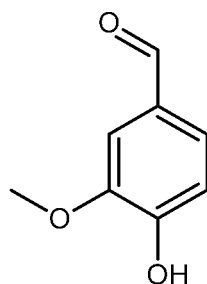
In besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Schritte 2) und 3) als Eintopf-Reaktion ohne Isolierung des Ketons der Formel (VI) durchgeführt, indem beide Reaktionen in demselben niederen Alkohol als
20 Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei nach Beendigung der doppelten gekreuzten Aldol-Kondensationsreaktion, z.B. unter Verwendung von 10 Mol-% $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ als basischer Katalysator in alkoholischem Lösungsmittel, insbesondere Isopropanol, für eine Reaktionszeit von 12 h bei 45 °C, einfach das Sulfonierungsmittel in Form einer wässrigen Lösung, z.B. von NaHSO_3 , der basische Katalysator, z.B. ein Amin wie
25 Triethylamin oder bereits das als Gegenion gewünschte Amin, sowie gegebenenfalls eine zusätzliche Menge desselben alkoholischen Lösungsmittels, zugesetzt werden und das Gemisch besonders bevorzugt rückflusserhitzt wird, z.B. für eine Reaktionszeit von 12-14 h. Dabei kann der Reaktionsfortschritt beispielsweise anhand des allmählichen Verschwindens der durch die konjugierte aromatische Struktur des Ketons
30 der Formel (VI) bedingten Färbung, z.B. einer intensiven Gelbfärbung, des Reaktionsgemischs verfolgt werden.

Die Aufarbeitung der die erfindungsgemäßen Sulfonat-Verbindungen der Formel (I) oder (II) enthaltenden Reaktionsgemische erfolgt in bevorzugten Ausführungsformen zunächst durch Einleiten von O₂ bei Raumtemperatur, um überschüssiges Sulfit zum Sulfat zu oxidieren, und anschließende Zugabe von n-Pentan sowie Abdestillieren des ternären Azeotrops aus Wasser, dem niederen Alkohol, insbesondere Isopropanol, und Pentan, bei einer mittleren Temperatur von z.B. 40-60 °C, vorzugsweise unter Verwendung eines Wasserabscheiders nach Dean-Stark, wodurch der Großteil des Wassers und des niederen Alkohols entfernt wird. Durch darauffolgende Trocknung am Rotationsverdampfer im Vakuum wird ein zumeist leicht gelblicher fester Rückstand erhalten. Dieser wird in der Folge vorzugsweise durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Aceton, CHCl₃, CH₂Cl₂ oder Et₂O, beispielsweise unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktionsaufsatzes, bis zur Entfärbung gereinigt.

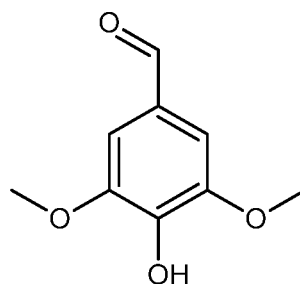
Und in einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Sulfonat-Verbindungen der Formel (I) oder (II), in denen die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Reste R¹ bis R⁵ zumindest 9 betragen sollte, als Tenside.

BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben, die jedoch nicht als Einschränkung des Schutzzumfangs zu verstehen sind. Zur Illustration wurde als repräsentative Modellverbindung für die als Ausgangssubstanzen im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugten häufigen Lignin-Depolymerisationsprodukte Vanillin eingesetzt und zu den erfindungsgemäßen Sulfonat-Verbindungen umgesetzt. Weitere Beispiele unter Verwendung seines Methoxy-Derivats Syringaldehyd, einem weiteren typischen aromatischen Aldehyd als Abbauprodukt von Lignin, sind derzeit Gegenstand weiterer Experimente der Erfinder.



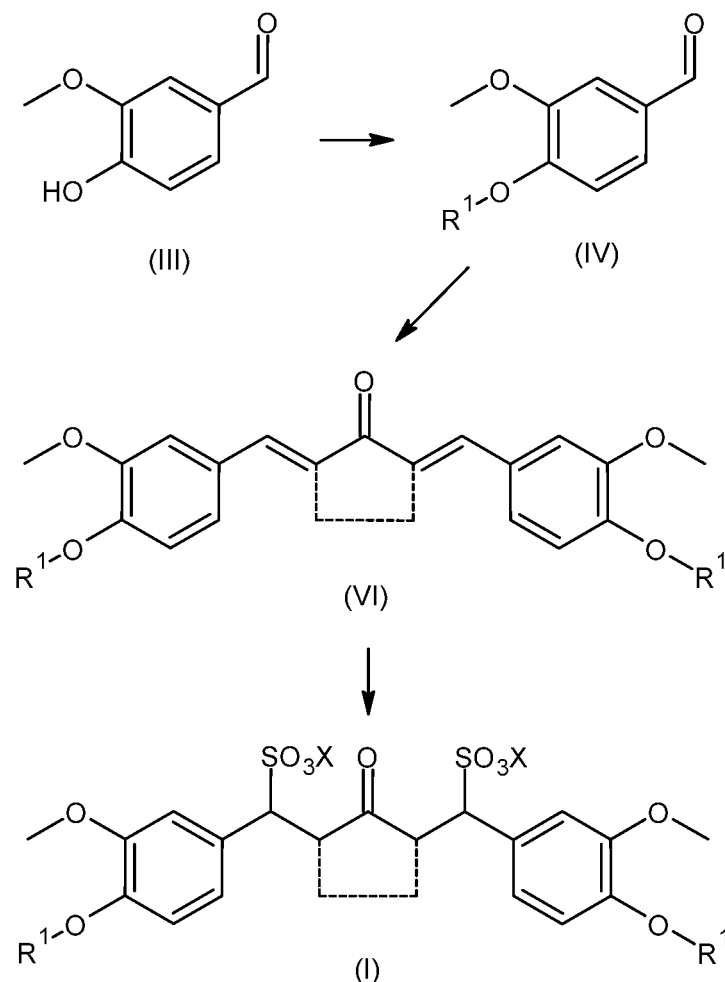
Vanillin



Syringaldehyd

Gemäß nachstehendem Reaktionsschema A wurde das Vanillin (III) zunächst mit einer Reihe verschiedener Fettalkylhalogenide R^1-Y verethert, wonach die so erhaltenen Ether der Formel (IV) jeweils mit einem halben Äquivalent Aceton oder Cyclopentanon (wie durch die gestrichelten Bindungen angedeutet) einer doppelten gekreuzten Aldol-Kondensationsreaktion zum Erhalt doppelt ungesättigter Ketone der Formel (VI) unterzogen wurden, an die abschließend Hydrogensulfit addiert wurde, um die entsprechende erfindungsgemäße Sulfonat-Verbindung zu erhalten. In letzten Schritt wurden bisher ausschließlich zwei Äquivalente Hydrogensulfit an beide Doppelbindungen des Ketons addiert, um Disulfonate der Formel (I) zu erhalten. Für den Fachmann ist es jedoch selbstverständlich, dass auf analoge Weise, nur unter Verwendung einer geringeren Menge an Sulfonierungsmittel auch entsprechende Monosulfonate der Formel (II) oder Gemische von beiden erhalten werden können, wie dies zuvor bereits festgestellt wurde.

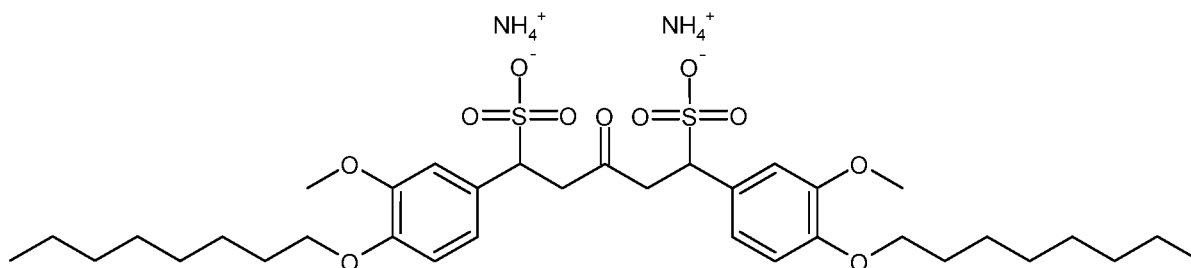
Reaktionsschema A



15

Beispiel 1

Herstellung von 1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (1)



5

(1)

Stufe 1:

Vanillin (6,39 g, 42 mmol) wurde mit 1-Bromooctan (6,76 g, 35 mm) und ofengetrocknetem K_2CO_3 in 100 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 48 h lang rückflusserhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, und der erhaltene Rückstand wurde in 200 ml eines 1:1-Gemischs aus Diethylether (Et_2O) und Petrolether (Kp.: 40-60°C) erneut gelöst und mit 50 ml 0,5 M NaOH und danach mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über $NaSO_4$ getrocknet, wonach das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet, wodurch das alkylierte Vanillin, 3-Methoxy-4-octyloxybenzaldehyd, als weißes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 9,13 g; 98,7 % d.Th.).

15

Stufe 2:

4-Octyloxy-3-methoxybenzaldehyd (1,85 g, 7 mmol) wurde in 14 ml Isopropanol bei 45 °C 12 h lang mit Aceton (0,20 g, 3,5 mmol) in Gegenwart von Lithiumhydroxidmonohydrat $LiOH \cdot H_2O$ (14,7 g, 0,35 mmol) als Katalysator umgesetzt. Anschließend wurde der feste Niederschlag abzentrifugiert, mit 3x mit 6 ml MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch das doppelte Addukt, 1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on, als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,65 g; 85,4 % d.Th.).

25

Stufe 3:**Variante 3.1**

1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on (1,1 g, 2 mmol) in 22 ml Isopropanol wurde mit 6 ml einer 1 M wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid,

NaHSO₃, in Gegenwart von Triethylamin (0,04 g, 0,4 mmol) unter Rückfluss 14 h lang umgesetzt. Anschließend wurde der feste Niederschlag abzentrifugiert und mit MeOH gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch einen 0,2-µm-Spritzenfilter filtriert, im Vakuum eingeeengt und danach durch ein Bett aus frisch aktiviertem saurem Ionenaustauscherharz (DOWEX® 50WX8-100) geleitet und 3x mit 50 ml Wasser gewaschen, wonach konzentrierte NH₄OH-Lösung in leichtem Überschuss zugesetzt wurde, um das Ammoniumsalz herzustellen, das abfiltriert und im Vakuum-exsikkator vollständig getrocknet wurde, wodurch die Titelverbindung (1) als weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,34 g; 89,2 % d.Th.).

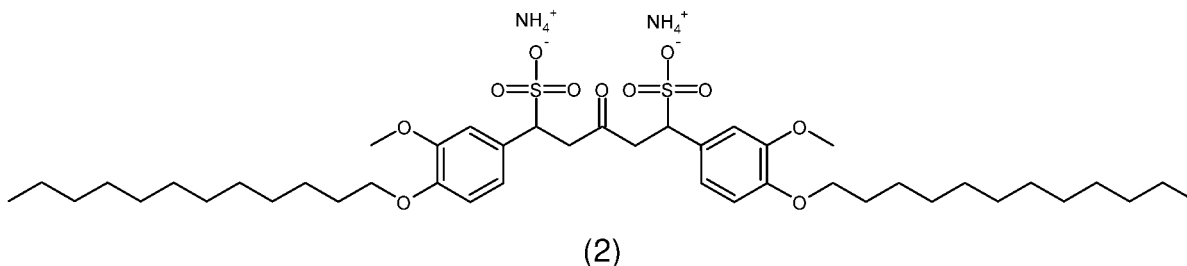
10 Variante 3.2

1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on (28 mg, 0,05 mmol) wurde in einem Mikrowellenröhrchen unter Verwendung eines Teflon-beschichteten Rührstäbchens mit 0,1 ml einer 1,5 M wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfit, NaHSO₃, und Triethylamin (1 mg, 0,01 mmol) vermischt, dicht verschlossen und in einem Mikrowellenreaktor 45 min lang auf 140 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach im Vakuum getrocknet, und die rohe Probe wurde zur Analyse mittels NMR-Spektroskopie in MeOD gelöst.

¹H-NMR: δ_H (700 MHz, MeOD) 6,97 (d, 1H, (C6,C12)), 6,89 (s, 1H, (C6^m, C12^m)), 6,78 (m, 2H (C3, C4, C8, C9)), 6,70 (m, 2H, (C3^m, C4^m, C8^m, C9^m)), 4,33 (m, 1H, (C13, C18)), 4,26 (m, 1H, (C13^m, C18^m)), 3,96 (m, 4H, (C33, C41)), 3,81 (s, 3H, (C20, C22)), 3,76 (s, 3H, (C20^m, C22^m)), 3,34-3,25 (m, 4H, (C14, C16)), 1,78 (m, 4H, (C34, C42)), 1,48 (m, 4H, (C35, C43)), 1,35 (m, 17H (C36, C37, C38, C39, C44, C45, C46, C47)), 0,92 (t, 6H (C40, C48)). **¹³C-NMR:** δ_C (176 MHz, MeOD) 207,4 (C15^m), 206,8 (C15), 150,3 (C1, C11), 150,1 (C1^m, C11^m), 149,4 (C2, C10), 149,3 (C2^m, C10^m), 130,5 (C5, C7), 130,3 (C5^m, C7^m), 123,0 (C4, C8), 122,5 (C4^m, C8^m), 114,8 (C6, C12), 114,1 (C3, C9), 113,9 (C3^m, C9^m), 70,2 (C33, C41), 70,1 (C33^m, C41^m), 62,6 (C13^m, C18^m), 62,3 (C13, C18), 56,4 (C20, C22), 56,3 (C20^m, C22^m), 46,6 (C14^m, C16^m), 46,0 (C14, C16), 33,1 (C34^m, C42^m), 33,0 (C34, C42), 30,6 (C35^m, C43^m), 30,5 (C35, C43), 30,5 (C36, C44), 30,5 (C36^m, C44^m), 30,5 (C37^m, C45^m), 30,4 (C37, C45), 27,2 (C38^m, C46^m), 27,2 (C38, C46), 23,8 (C39^m, C47^m), 23,7 (C39, C47), 14,5 (C40, C48). **Elementaranalyse:** ber.: C, 56,13; H, 8,07; N, 3,74; S, 8,56; gef.: C, 55,13; H, 8,33; N, 3,63; S, 8,36. **HRMS:** (ESI⁺, m/z) ber. für C₃₅H₆₁N₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 749,37168; gef.: 749,370948.

Beispiel 2

Herstellung von 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-
säure-diammoniumsalz (2)



5

Stufe 1:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromdodecan an-
stelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 4-Dodecyloxy-3-methoxybenzalde-
hyd als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 10,85 g; 96,8 % d.Th.).

10

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, wobei 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-
methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute:
20,0 g; 86,0 % d.Th.).

15

Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 1 mmol 1,5-Bis(4-
dodecyloxy-3-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on eingesetzt wurde, wobei die Titel-
verbindung (2) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,75 g; 87,0 %
d.Th.).

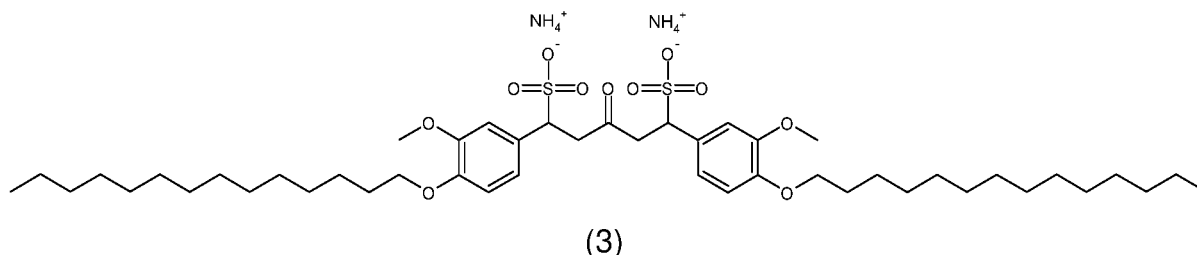
20

¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz, MeOD) 6,94 (1 H, s, (C6, C12)), 6,85 (1 H, s, (C6^m, C12^m)),
6,73 (2 H, d, *J* 1,1, (C3, C4, C8, C9)), 6,69-6,63 (2 H, m, (C3^m, C4^m, C8^m, C9^m)), 4,34-
4,27 (1 H, m, (C13, C18)), 4,26-4,17 (1 H, m, (C13^m, C18^m)), 3,99-3,87 (4 H, m, (C14,
25 C16)), 3,78 (2 H, s, (C20, C22)), 3,73 (4 H, s (C20^m, C22^m)), 3,36-3,12 (4 H, m (C14,
C16)), 1,84-1,67 (4 H, m (C34, C46)), 1,52-1,41 (4 H, m (C35, C47)), 1,41-1,24 (33 H,
m), 0,89 (6 H, t, *J* 6,8 (C44, C56)). **¹³C-NMR:** δ_{C} (75 MHz, MeOD) 207,4 (C15^m), 206,8
(C15), 150,2 (C1, C11), 150,1 (C1^m, C11^m), 149,4 (C2, C10), 149,3 (C2^m, C10^m), 130,4
(C5, C7), 130,3 (C5^m, C7^m), 123,0 (C4, C8), 122,4 (C4^m, C8^m), 114,8 (C6, C12), 114,0
30 (C3, C9), 113,9 (C3^m, C9^m), 70,2 (C33, C45), 70,1 (C33^m, C45^m), 62,6 (C13^m, C18^m),
62,3 (C13, C18), 56,4 (C20, C22), 56,3 (C20^m, C22^m), 46,6 (C14^m, C16^m), 46,0 (C14,
C16), 33,1 (C34, C42), 30,8 (C35, C36, C47, C48), 30,7 (C37, C38, C49, C50), 30,6
(C39, C51), 30,5 (C40, C52), 27,3 (C41, C53), 27,2 (C42, C54), 23,8 (C43, C55), 14,5
(C44, C56). **Elementaranalyse:** ber.: C, 59,97; H, 8,90; N, 3,25; S, 7,45; gef.: C, 59,15;

H, 8,92; N, 3,22; S, 7,13. **HRMS:** (ESI⁺, m/z) ber. für C₄₃H₇₇N₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 861,495738; gef.: 861,495738.

Beispiel 3

- 5 Herstellung von 1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-säure-diammoniumsalz (3)



Stufe 1:

- 10 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromtetradecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 3-Methoxy-4-tetradecyloxybenzaldehyd als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 12,1 g; 99,2 % d.Th.).

Stufe 2:

- 15 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass das Rohprodukt nach dem Waschen mit MeOH aus siedendem Heptan umkristallisiert wurde, wobei 1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,17 g; 46,4 % d.Th.).

Stufe 3:

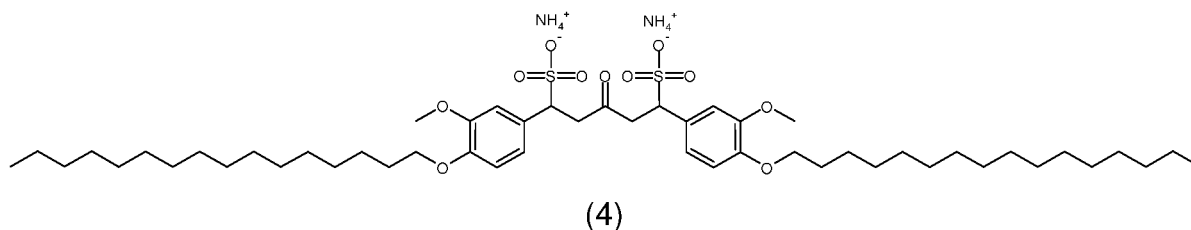
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 2, wobei die Titelverbindung (3) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,72 g; 78,3 % d.Th.).

- 25 **¹H-NMR:** δ_H (300 MHz, MeOD) 6,97 (1 H, s (C6, C12)), 6,88 (1 H, s (C6^m, C12^m)), 6,79-6,74 (2 H, m (C3, C4, C8, C9)), 6,74-6,62 (2 H, m (C3^m, C4^m, C8^m, C9^m)), 4,39-4,29 (1 H, m (C13, C18)), 4,28-4,20 (1 H, m (C13^m, C18^m)), 4,02-3,89 (4 H, m, (C33, C47)), 3,81 (3 H, s (C20, C22)), 3,76 (3 H, s (C20^m, C22^m)), 3,36-3,16 (4 H, m (C14, C16)), 1,87-1,72 (4 H, m (C34, C48)), 1,55-1,46 (4 H, m (C35, C49)), 1,42-1,25 (42 H, m (C36-C45, C50-C59)), 0,92 (6 H, t, J 6,9 (C46, C60)). **¹³C-NMR:** δ_C (75 MHz, MeOD)
- 30 207,4 (C15^m), 206,9 (C15), 150,2 (C1, C11), 150,1 (C1^m, C11^m), 149,4 (C2, C10), 149,3 (C2^m, C10^m), 130,4 (C5, C7), 130,3 (C5^m, C7^m), 123,0 (C4, C8), 122,4 (C4^m, C8^m), 114,8 (C6, C12), 114,0 (C3, C9), 113,8 (C3^m, C9^m), 70,2 (C33, C47), 70,1 (C33^m, C47^m), 62,6 (C13^m, C18^m), 62,3 (C13, C18), 56,4 (C20, C22), 56,3 (C20^m, C22^m), 46,6 (C14^m, C16^m), 46,0 (C14, C16), 33,1 (C34, C48), 31,0-30,3 (m) (C35-C42, C49-C56), 27,3 (C43, C57), 27,2 (C44, C58), 23,8 (C45, C59), 14,5 (C46, C60).
- 35

Elementaranalyse: ber.: C, 61,54; H, 9,23; N, 3,05; S, 6,99; gef.: C, 59,58; H, 9,32; N, 2,93; S, 6,22. **HRMS:** (ESI⁻, m/z) ber. für C₄₇H₈₅N₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 917,558929; gef.: 917,557029.

5 **Beispiel 4**

Herstellung von 1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-säure-diammoniumsalz (4)



10 Stufe 1:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromhexadecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 13,0 g; 98,7 % d.Th.).

15 Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):

4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd (2,63 g, 7 mmol) wurde in 14 ml Isopropanol bei 45 °C 12 h lang mit Aceton (0,20 g, 3,5 mmol) in Gegenwart von Lithiumhydroxidmonohydrat LiOH·H₂O (14,7 g, 0,35 mmol) als Katalysator umgesetzt. Anschließend wurden Triethylamin (0,07 g, 0,7 mmol), 10,5 ml einer 1 M wässrigen Lösung von Ammoniumhydrogensulfit, NH₄HSO₃ sowie weitere 38,5 ml Isopropanol zugesetzt, wonach das Reaktionsgemisch unter heftigem Rühren 14 h lang rückflusserhitzt wurde. Anschließend wurde mittels eines mit Sauerstoffgas gefüllten Ballons das Reaktionsgemisch unter O₂-Atmosphäre gesetzt, um nichtumgesetztes Sulfit zu Sulfat zu oxidieren. Danach wurden 50 ml Pentan zugesetzt und das Wasser unter Verwendung eines Wasserabscheiders nach Dean-Stark bei 50 °C als Azeotrop abdestilliert, wonach der flüssige Rückstand am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt wurde. Der so erhaltene Rückstand wurde mit Aceton versetzt und unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktionsaufsatzes extrahiert. Anorganische Salze wurden durch Waschen mit MeOH entfernt, wonach von dem verbliebenen Rückstand das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrock-

20

25

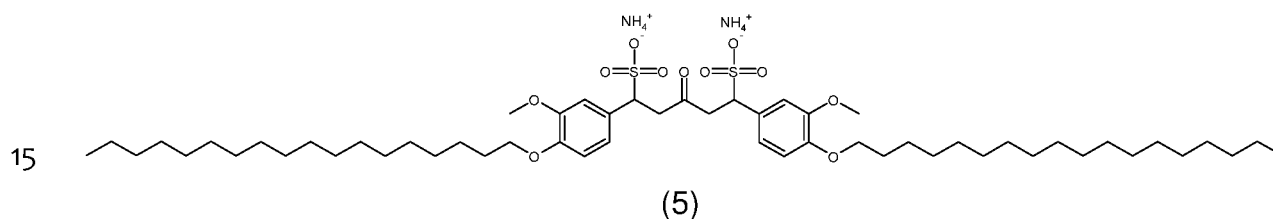
30

net wurde, wodurch die Titelverbindung (4) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 2,17 g; 63,8 % d.Th.).

5 **¹H-NMR:** δ_{H} (300 MHz, MeOD) 6,94 (s, 1H, C6, C12), 6,85 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, (C6^m, C12^m)), 6,73 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H, (C3, C4, C8, C9)), 6,65 (d, $J = 2,3$ Hz, 3H, (C3^m, C4^m, C8^m, C9^m)), 4,31 (dd, $J = 9,3, 5,2$ Hz, 1H, (C13, C18)), 4,22 (dd, $J = 10,4, 4,0$ Hz, 1H, (C13^m, C18^m)), 3,94 (t, $J = 6,6, 6,6$ Hz, 4H (C33, C49)), 3,78 (s, 2H (C20, C22)), 3,74 (s, 4H (C20^m, C22^m)), 1,76 (s, 4H (C34, C50)), 1,29 (s, 44H(C35-C47, C51-C63)), 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 7H (C48, C64)). **Elementaranalyse:** ber.: C, 62,93; H, 9,53; N, 2,88; S, 6,59; gef.: C, 58,93; H, 9,50; N, 2,77; S, 6,19.

Beispiel 5

Herstellung von 1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-
säure-diammoniumsalz (5)



Stufe 1:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromooctadecan an-
stelle von 1-Bromooctan sowie das 10-fache Lösungsvolumen eingesetzt wurden,
20 wobei 3-Methoxy-4-octadecyloxybenzaldehyd als cremefarbenes Pulver erhalten wur-
de (Ausbeute: 1,38 g; 97,6 % d.Th.).

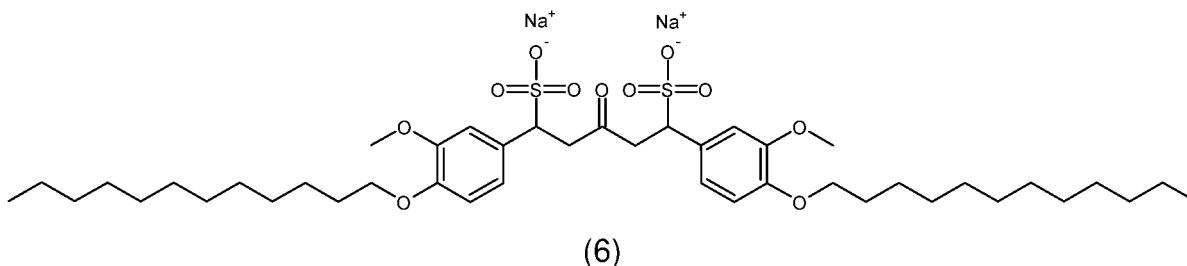
Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 4 unter Verwendung von 3-Methoxy-
25 4-octadecyloxybenzaldehyd anstelle von 4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd,
wodurch die Titelverbindung (5) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute:
11,9 g; 33,0 % d.Th.).

30 **¹H-NMR** (300 MHz, MeOD) δ 6,94 (s, 1H), 6,85 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 6,75-6,70 (m, 2H),
6,65 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 4,32 (dd, $J = 9,3, 5,2$ Hz, 1H), 4,22 (dd, $J = 10,3, 4,1$ Hz, 1H),
3,94 (t, $J = 6,6, 6,6$ Hz, 4H), 3,79 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 1,82-1,72 (m, 5H), 1,54-1,22
(m, 62H), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

Beispiel 6

Herstellung von 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-säure-dinatriumsalz (6)

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 2.

Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):

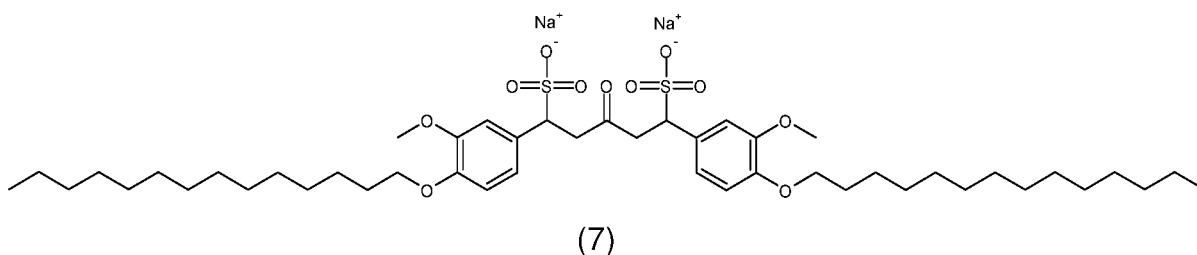
10 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 4, außer dass 4-Dodecyloxy-3-methoxy-benzaldehyd anstelle von 4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd und Natriumhydrogensulfit, NaHSO₃, anstelle von Ammoniumhydrogensulfit, NH₄HSO₃, als Sulfo-nierungsmittel eingesetzt wurden, wodurch die Titelverbindung (6) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,70 g; 55,7 % d.Th.).

15 **¹H-NMR** (300 MHz, MeOD) 6,95 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 6,77-6,71 (m, 2H), 6,65 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H), 4,31 (dd, *J* = 8,6, 5,8 Hz, 1H), 4,22 (dd, *J* = 10,3, 4,1 Hz, 1H), 3,99-3,85 (m, 4H), 3,79 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 1,84-1,69 (m, 4H), 1,55-1,41 (m, 4H), 1,41-1,21 (m, 42H), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H).

20

Beispiel 7

Herstellung von 1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-säure-dinatriumsalz (7)

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 3.

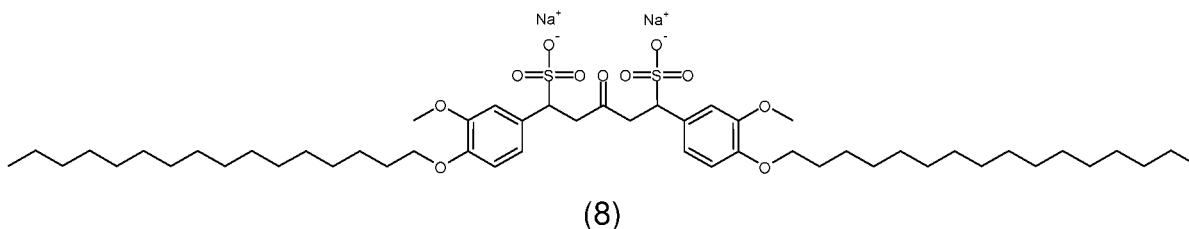
Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 4, außer dass 3-Methoxy-4-tetradecyloxybenzaldehyd anstelle von 4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd und Natriumhydrogensulfit, NaHSO₃, anstelle von Ammoniumhydrogensulfit, NH₄HSO₃, als Sulfonierungsmittel eingesetzt wurden, wodurch die Titelverbindung (6) als cremefarbenes
5 Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,70 g; 55,7 % d.Th.).

¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 6,95 (s, 1H), 6,86 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H), 6,74 (s, 2H), 6,66 (d, *J* = 1,8 Hz, 3H), 4,32 (dd, *J* = 9,6, 4,8 Hz, 1H), 4,24 (dd, *J* = 10,4, 3,9 Hz, 2H), 3,94 (d, *J* = 7,0 Hz, 4H), 3,79 (s, 3H), 3,74 (s, 4H), 3,39-3,33 (m, 1H), 3,28-3,14 (m, 2H),
10 1,84-1,69 (m, 4H), 1,56-1,42 (m, 4H), 1,41-1,20 (m, 44H), 0,91 (t, *J* = 6,3, 6,3 Hz, 6H).
HRMS: (ESI⁻, *m/z*) ber. für C₄₇H₇₇N₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 927,469721; gef.: 927,469727.

Beispiel 8

Herstellung von 1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-
15 säure-dinatriumsalz (8)



Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 4.
20

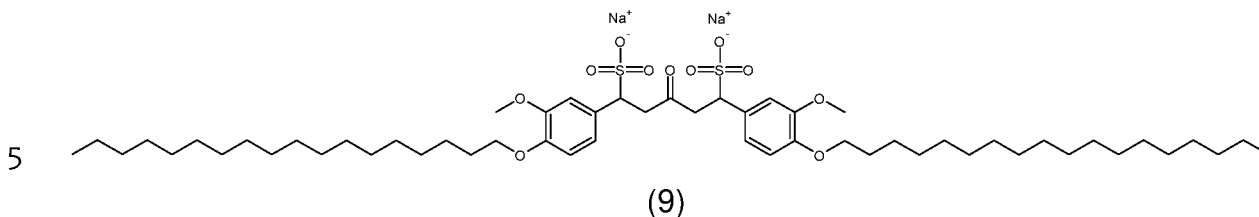
Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 4, außer dass Natriumhydrogensulfit, NaHSO₃, anstelle von Ammoniumhydrogensulfit, NH₄HSO₃, als Sulfonierungsmittel eingesetzt wurde, wodurch die Titelverbindung (8) als cremefarbenes Pulver erhalten
25 wurde (Ausbeute: 2,66 g; 77,3 % d.Th.).

¹H-NMR: δ_H (700 MHz, MeOD) δ 6,96 (s, 1H), 6,88 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 6,75 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H), 6,70-6,65 (m, 3H), 4,34 (dd, *J* = 10,3, 4,2 Hz, 1H), 4,25 (dd, *J* = 10,8, 3,7 Hz, 1H), 3,96 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 3,80 (s, 2H), 3,76 (s, 4H), 3,36-3,33 (m, 1H), 3,31-3,20 (m, 2H), 1,78 (dt, *J* = 8,7, 6,7 Hz, 4H), 1,49 (td, *J* = 8,0, 7,6, 4,2 Hz, 4H), 1,42-1,36 (m, 5H), 1,35-1,28 (m, 49H), 0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 5H). **¹³C-NMR:** δ_C (75 MHz, MeOD) (176 MHz, MeOD) δ 207,5, 207,0, 150,2, 150,1, 149,4, 149,3, 130,4, 130,3, 123,1, 122,4, 114,8, 114,0, 113,9, 70,2, 70,1, 62,6, 62,3, 46,6, 46,0, 33,1 (d, *J* = 2,1 Hz), 30,9, 30,8, 30,8, 30,8, 30,7, 30,6, 30,6, 30,5-30,4 (m), 27,3, 27,2, 23,8, 14,5. **HRMS:** (ESI⁺,
35 *m/z*) ber. für C₅₁H₈₅Na₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 983,532321; gef.: 983,531847.

Beispiel 9

Herstellung von 1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dinatriumsalz (9)

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 5.

10 **Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):**

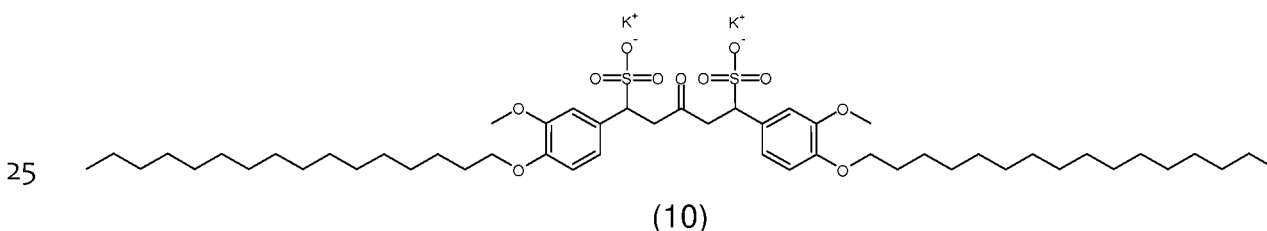
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 8, außer dass 3-Methoxy-4-octadecyloxybenzaldehyd anstelle von 4-Hexadecyloxy-3-methoxybenzaldehyd eingesetzt wurde, wodurch die Titelverbindung (9) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,05 g; 28,9 % d.Th.).

15 **¹H-NMR:** δ_{H} (300 MHz, MeOD) δ 6,96 (s, 1H), 6,87 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 6,78-6,71 (m, 2H), 6,70-6,61 (m, 2H), 4,40-4,26 (m, 1H), 3,96 (dd, $J = 7,6, 5,5$ Hz, 4H), 3,80 (s, 2H), 3,76 (s, 3H), 1,84-1,70 (m, 5H), 1,30 (d, $J = 3,2$ Hz, 56H), 0,96-0,87 (m, 6H). **Elementaranalyse:** ber.: C, 63,55; H, 8,92; S, 6,17; gef.: C, 59,72; H, 9,06; S, 6,78. **HRMS:**

20 (ESI⁺, m/z) ber. für C₅₅H₉₃Na₂O₁₁S₂ [M+H]⁺ 1039,594921; gef.: 1039,595834.

Beispiel 10

Herstellung von 1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dikaliumsalz (10)

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 4.

30 **Stufen 2 & 3 (Eintopfreaktion):**

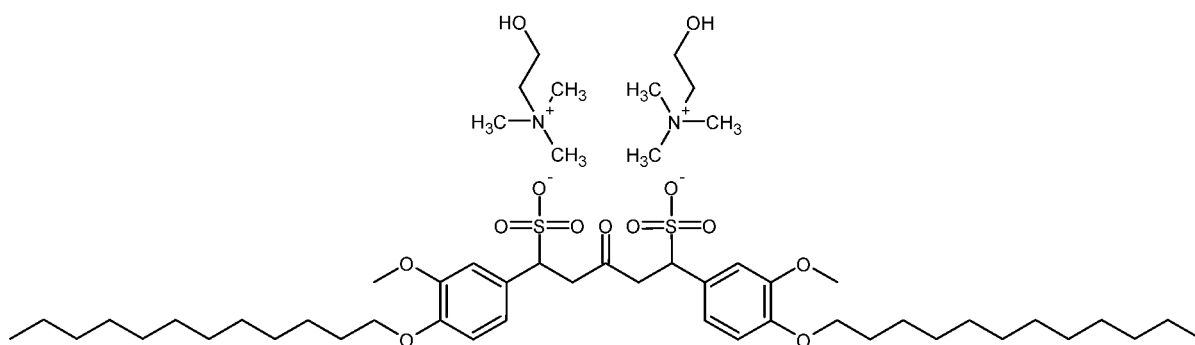
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 4, außer dass Kaliumhydrogensulfid, KHSO_3 , anstelle von Ammoniumhydrogensulfid, NH_4HSO_3 , als Sulfonierungsmittel eingesetzt wurde, wodurch die Titelverbindung (10) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,16 g; 32,8 % d.Th.).

5

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz, MeOD) 6,94 (s, 1H, C6, C12), 6,85 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, (C6^m, C12^m)), 6,73 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H, (C3, C4, C8, C9)), 6,65 (d, $J = 2,3$ Hz, 3H, (C3^m, C4^m, C8^m, C9^m)), 4,31 (dd, $J = 9,3, 5,2$ Hz, 1H, (C13, C18)), 4,22 (dd, $J = 10,4, 4,0$ Hz, 1H, (C13^m, C18^m)), 3,94 (t, $J = 6,6, 6,6$ Hz, 4H (C33, C49)), 3,78 (s, 2H (C20, C22)), 3,74 (s, 4H (C20^m, C22^m)), 1,76 (s, 4H (C34, C50)), 1,29 (s, 44H(C35-C47, C51-C63)), 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 7H (C48, C64)). **Elementaranalyse:** ber.: C, 60,32; H, 8,34; K, 7,70; S, 6,31; gef.: C, 56,57; H, 8,62; S, 8,00. **HRMS:** (ESI⁺, m/z) ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{85}\text{K}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$ [M+H]⁺: 1015,480195; gef.: 1015,480682.

15 **Beispiel 11**

Herstellung von 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dicholininsalz (11)



(11)

20 Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 2.

Stufe 2:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 2.

25

Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 3.1, außer dass nur 0,5 mmol 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on eingesetzt wurden und nach der Passage des Ionenaustauscherharzes eine wässrige Lösung von Cholinhydroxid anstelle der NH_4OH -Lösung in leichtem Überschuss zugesetzt wurde, wo-

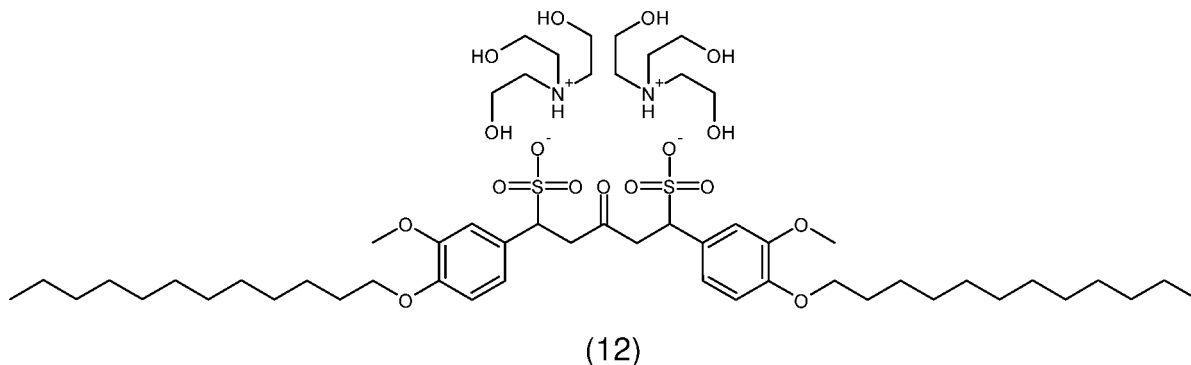
30

bei die Titelverbindung (11) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,52 g; 100,7 % d.Th.).

5 **¹H-NMR:** δ_{H} (300 MHz, MeOD) 6,95 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 6,75 (d, $J = 1,1$ Hz, 2H), 6,66 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 4,31 (dd, $J = 9,2, 5,1$ Hz, 1H), 4,22 (dd, $J = 10,3, 4,1$ Hz, 1H), 4,01-3,89 (m, 8H), 3,79 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 3,48-3,39 (m, 4H), 3,16 (s, 20H), 1,82-1,69 (m, 4H), 1,29 (q, $J = 5,2, 5,2, 4,2$ Hz, 35H), 0,89 (d, $J = 6,9$ Hz, 6H). **¹³C-NMR:** δ_{C} (75 MHz, MeOD) 207,4, 206,9, 150,2, 150,1, 149,4, 149,3, 130,6, 130,4, 123,1, 122,5, 114,8, 114,1, 113,9, 70,2, 70,1, 69,1-68,9 (m), 62,3, 57,1, 10 56,5, 56,4, 54,8-54,5 (m), 46,6, 46,0, 33,1, 31,0-30,4 (m), 27,3, 27,2, 23,8, 14,5. **Elementaranalyse:** ber.: C, 61,48; H, 9,54; N, 2,71; S, 6,19; gef.: C, 58,31; H, 9,56; N, 3,34; S, 6,02.

Beispiel 12

15 Herstellung von 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfon-säure-bis(triethanolammonium)salz (12)



Stufe 1:

20 Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 2.

Stufe 2:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 2.

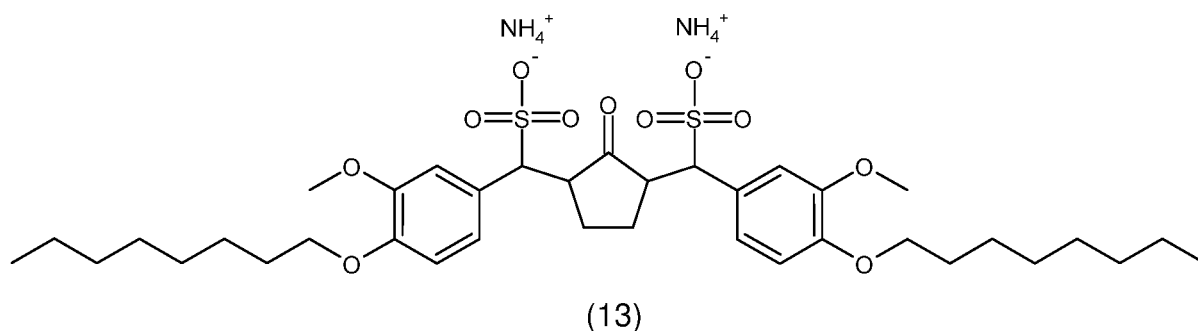
Stufe 3:

25 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 3.1, außer dass nur 0,5 mmol 1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on eingesetzt wurden und nach der Passage des Ionenaustauscherharzes eine wässrige Lösung von Triethanolamin anstelle der NH_4OH -Lösung in leichtem Überschuss zugesetzt wurde, 30 wobei die Titelverbindung (12) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,55 g; 98,5 % d.Th.).

¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz, MeOD) 7,0 (s, 1H), 6,9 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 6,7 (d, $J = 1,1$ Hz, 2H), 6,7 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 4,4-4,3 (m, 1H), 4,3-4,2 (m, 1H), 3,9 (t, $J = 6,6, 6,6, 1,6$ Hz, 4H), 3,9-3,8 (m, 14H), 3,8 (s, 3H), 3,7 (s, 3H), 3,4 (q, $J = 5,2, 5,2, 5,0$ Hz, 12H), 1,8-1,7 (m, 4H), 1,5-1,4 (m, 4H), 1,4-1,2 (m, 34H), 0,9-0,9 (m, 6H). **¹³C-NMR:** δ_{C} (75 MHz, MeOD) 207,4, 206,9, 150,2, 150,1, 149,3, 130,5, 130,3, 123,1, 122,4, 114,8, 114,0, 113,8, 70,2, 70,1, 62,6, 56,9, 56,7, 56,4, 56,3, 46,6, 33,1, 30,8, 30,8, 30,7, 30,5, 27,3, 27,2, 23,8, 14,5. **Elementaranalyse:** ber.: C, 58,80; H, 8,79; N, 2,49; S, 5,71; gef.: C, 57,01; H, 9,21; N, 2,71; S, 5,29.

10 Beispiel 13

Herstellung von 1,1'-(2-Oxocyclopentan-1,3-diyl)-bis[(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-methansulfonsäure-ammoniumsalz] (13)



15 Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass der 4-Octyloxy-3-methoxybenzaldehyd mit Cyclopentanon (0,29 g, 3,5 mmol) anstelle von Aceton umgesetzt und der abzentrifugierte Rohprodukt-Niederschlag mit Hexan anstelle von MeOH gewaschen wurde, wobei 2,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxybenzyliden)cyclopentan-1-on als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,78 g; 87,9 % d.Th.).

25 Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 3.1, außer dass 2,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxybenzyliden)cyclopentan-1-on (0,29 g, 0,5 mmol) mit 6,2 ml einer 0,8 M wässrigen Lösung von schwefeliger Säure, H_2SO_3 , in Gegenwart von Triethylamin (0,59 g, 10 mmol) umgesetzt wurde, wobei die Titelverbindung (13) in Form von gelblichen Kristallen erhalten wurde (Ausbeute: 0,37 g; 96,1 % d.Th.).

¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz, MeOD) 7,19-7,03 (m, 2H), 6,98-6,74 (m, 3H), 6,48-6,32 (m, 1H), 4,63-4,37 (m, 2H), 4,07-3,84 (m, 5H), 3,83-3,67 (m, 6H), 3,39-3,31 (m, 2H), 3,23 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,61 (d, $J = 30,9$ Hz, 1H), 2,53 (s, 1H), 2,35 (q, $J = 11,3, 9,5$ Hz, 1H), 1,91 (ddd, $J = 11,7, 8,2, 3,7$ Hz, 1H), 1,86-1,70 (m, 4H), 1,60-1,39 (m, 6H), 1,37-1,23 (m, 16H), 0,94-0,86 (m, 6H). **¹³C-NMR:** δ_{C} (75 MHz, MeOD) 215,8, 148,8, 148,6, 147,9, 130,5, 127,3, 126,5, 122,9, 122,0, 114,4, 113,6, 113,3, 112,5, 111,8, 68,8, 68,7, 68,4, 64,7, 64,3, 63,9, 55,0, 54,8, 53,4, 51,4, 49,6, 47,3, 47,0, 46,7, 31,7, 31,6, 31,6, 29,3, 29,1, 29,0, 29,0, 29,0, 28,9, 25,9, 25,7, 23,3, 22,4, 22,3, 13,0. **Elementaranalyse:** ber.: C, 57,34; H, 8,06; N, 3,61; S, 8,27; gef.: C, 57,34; H, 8,50; N, 4,50; S, 6,85. **HRMS:** (ESI⁺, m/z) ber. für C₃₇H₆₃N₂O₁₁S₂ [M+H]⁺: 775,386779; gef.: 775,385622.

Eine exakte Zuordnung der Peaks in den NMR-Spektren war nicht möglich, da die Verbindung vier Stereozentren umfasst und das Produkt ein Gemisch von Diastereomeren darstellt.

Beispiel 14

Tests bezüglich der Eignung der isolierten Amin-N-oxid-Verbindungen der Formel (I) und (II) als Tenside

Als Parameter für die Tensideigenschaften der neuen Sulfonat-Verbindungen wurde wie üblich die kritische Mizellenbildungskonzentration ("critical micelle concentration", CMC), d.h. die Konzentration, ab der sich Mizellen bilden können, mittels eines K100C Force Tensiometers von Krüss Scientific gemäß der Wilhelmy-Platten-Methode bei 25 °C und natürlichem pH bestimmt. Zum Vergleich wurde Dodecyldimethylaminsulfonat ("Vergleich") unter den gleichen Bedingungen vermessen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben, wobei niedrigere Werte eine stärkere Tensidwirkung der jeweiligen Substanz anzeigen.

Tabelle 1

| Verbindung | CMC (mg/l) |
|------------|-------------------|
| (1) | $3,2 \times 10^2$ |
| (2) | 64 |
| (3) | 34 |
| V1 | $6,8 \times 10^2$ |

Man erkennt, dass die drei getesteten erfindungsgemäßen Beispiele niedrigere – und zwar mehrheitlich deutlich niedrigere – CMC-Werte aufweisen als die in einer Vielzahl von im Handel erhältlichen Produkten eingesetzte Vergleichssubstanz. Allerdings beträgt auch der CMC-Wert von 0,32 g/l für das Disulfonat (1) aus Beispiel 1, das von
5 den drei erfindungsgemäßen Verbindungen aufgrund des Octyl-Rests R¹ die geringste Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R¹ bis R⁵ enthält, dennoch weniger als die Hälfte des handelsüblichen Tensids des Vergleichsbeispiels.

Aufgrund der Analogien bzw. starken Ähnlichkeiten der Substitutionsmuster der übrigen,
10 bisher noch nicht getesteten erfindungsgemäßen Verbindungen ist für den einschlägigen Fachmann zu erwarten, dass auch für diese durchwegs eine starke Tensidwirkung nachweisbar sein wird. Dies gilt gleichermaßen für die hierin auf Basis von Vanillin synthetisierten Substanzen (1) bis (13) wie für jegliche weitere Verbindungen, die unter Verwendung von ähnlichen Lignin-Abbauprodukten als Ausgangsmaterialien
15 gemäß vorliegender Erfindung herstellbar sind, zumal diese mehrheitlich sogar eine größere Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R¹ bis R⁵ aufweisen, wie z.B. Syringaldehyd, das gegenüber Vanillin einen zusätzlichen Methoxy-Substituenten als Rest R³ umfasst.

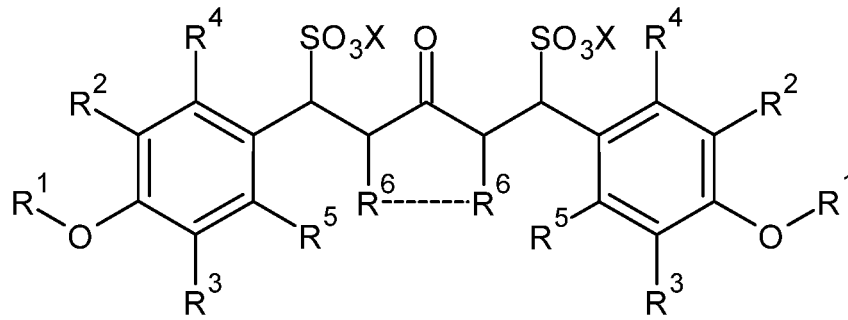
20

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Gruppe von neuen Sulfonat-Verbindungen bereit, die mittels relativ einfacher Syntheseschritte auf wirtschaftliche und die Umwelt schonende Weise erhältlich sind und von denen sich die große Mehrzahl zur Verwendung als Tenside eignen.

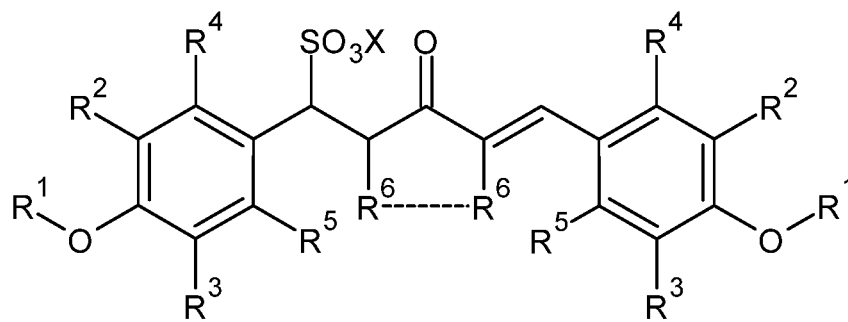
25

PATENTANSPRÜCHE

1. Sulfonat-Verbindung der Formel (I) oder (II):



(I)



(II)

worin

die R¹ aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

R² bis R⁵ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

die R⁶ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die beiden Reste R⁶ gegebenenfalls, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind;

und

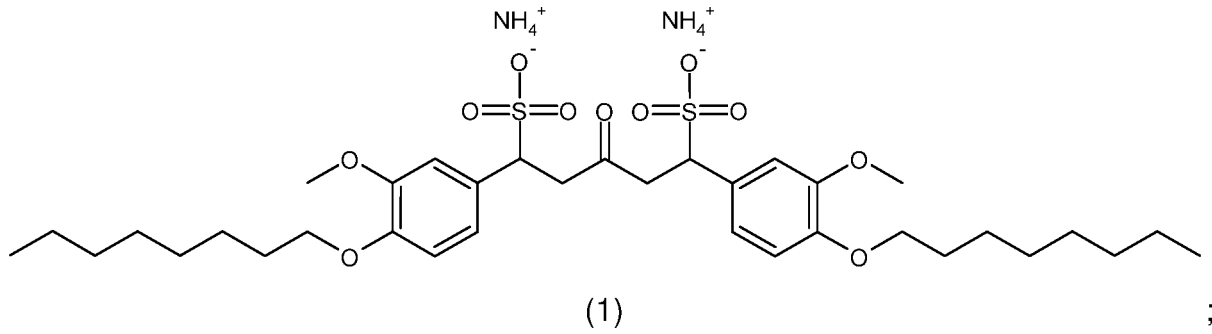
die X jeweils unabhängig aus ein- und mehrwertigen Kationen X^{n+} , worin $n \geq 1$ ist, einschließlich H^+ , ausgewählt sind, wobei in Formel (I) gegebenenfalls beide X zusammen ein mehrwertiges Kation darstellen.

- 5 2. Sulfonat-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die R^1 jeweils für C_6 - C_{22} -Alkyl stehen; und/oder
 R^2 und R^3 jeweils unabhängig aus Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl und C_1 - C_{22} -Alkoxy
ausgewählt sind; und/oder
 R^4 und R^5 aus Wasserstoff, Methyl und Methoxy ausgewählt sind; und/oder
10 die R^6 aus Wasserstoff, Methyl und Ethyl ausgewählt sind; und/oder
die X jeweils für H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder ein organisches Ammoniumion stehen.
3. Sulfonat-Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
die R^1 jeweils für C_8 - C_{18} -Alkyl stehen; und/oder
15 R^2 und R^3 jeweils unabhängig aus Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy aus-
gewählt sind; und/oder
 R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff sind.
4. Sulfonat-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
20 zeichnet, dass
die R^1 beide für denselben C_8 - C_{18} -Alkylrest stehen;
einer von R^2 und R^3 Wasserstoff ist und der andere Methoxy ist oder beide Reste
Methoxy sind;
 R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff sind;
25 die R^6 beide Wasserstoff oder Methyl sind oder miteinander zu einem Ethylen- oder
Propylenrest verbunden sind und somit einen den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden
fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden; und
die X jeweils für H^+ , Na^+ , NH_4^+ oder ein organisches Ammoniumion stehen, das
gegebenenfalls (2-Hydroxyethyl)trimethylammonium (Cholin) oder Triethanolammoni-
30 um ist.

5. Sulfonat-Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

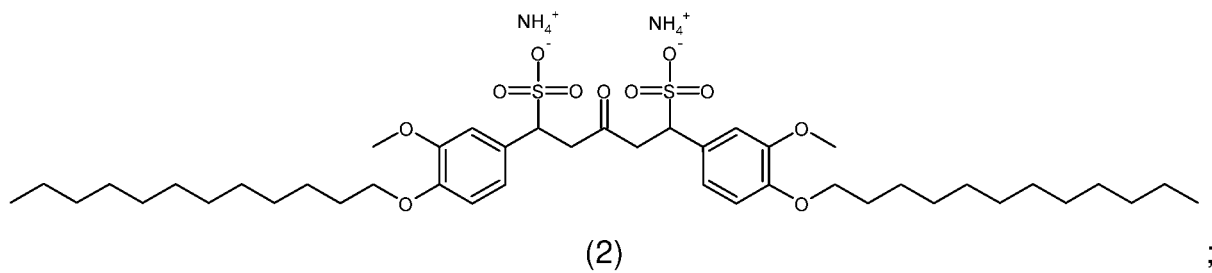
1,5-Bis(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-

5 diammoniumsalz (1)



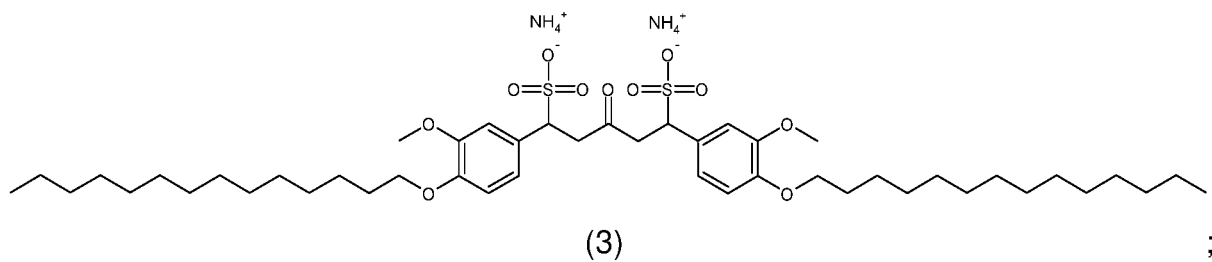
1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-

10 diammoniumsalz (2)

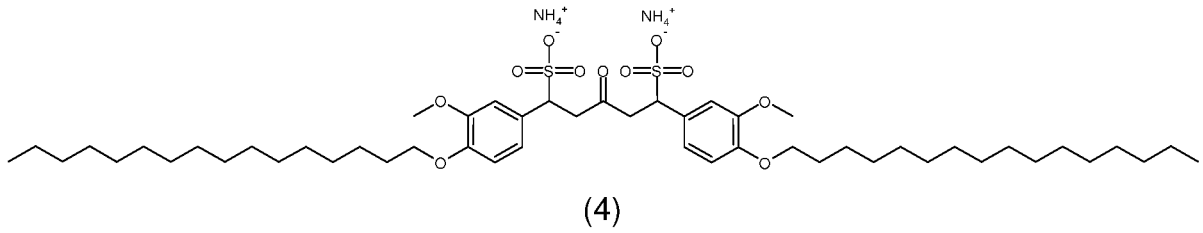


1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-

15 diammoniumsalz (3)

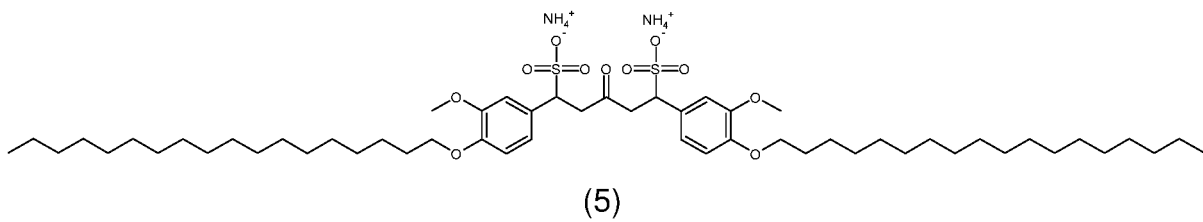


1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (4)



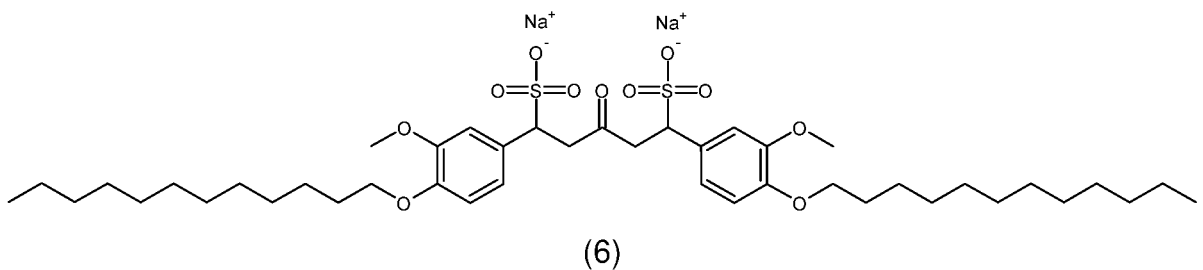
5

1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-diammoniumsalz (5)



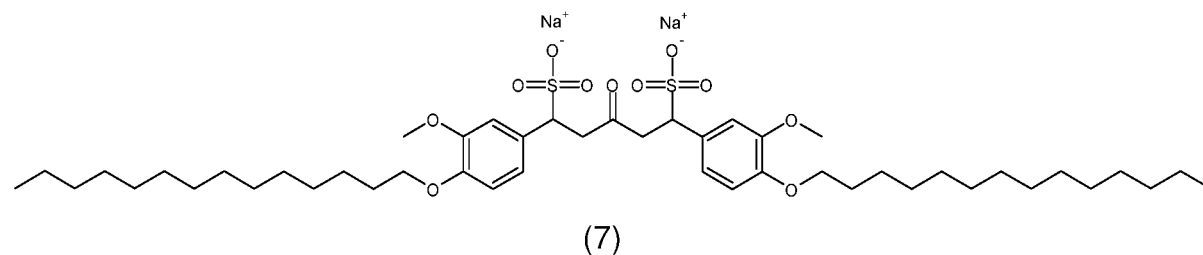
10

1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dinatriumsalz (6)



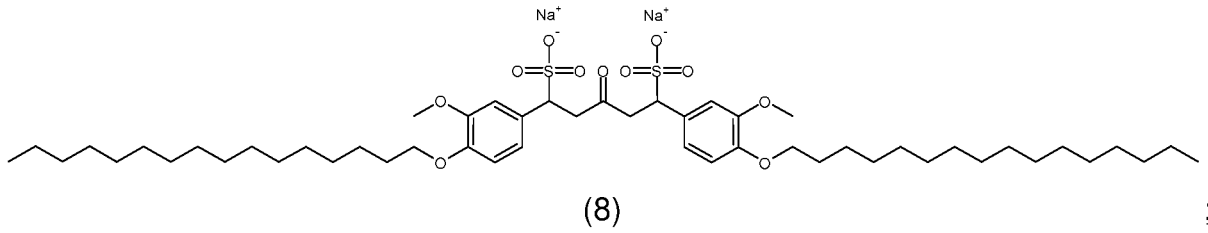
15

1,5-Bis(3-methoxy-4-tetradecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dinatriumsalz (7)



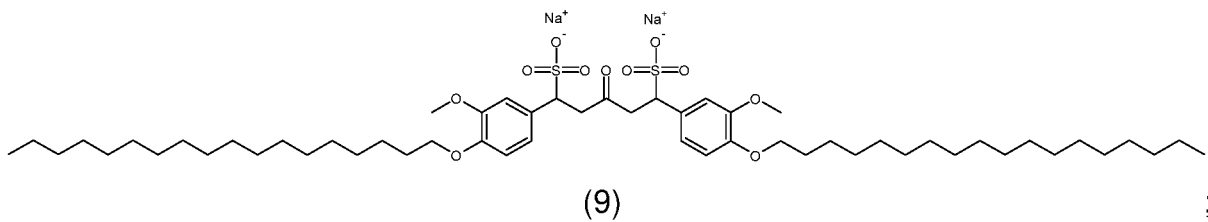
20

1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dinatriumsalz (8)



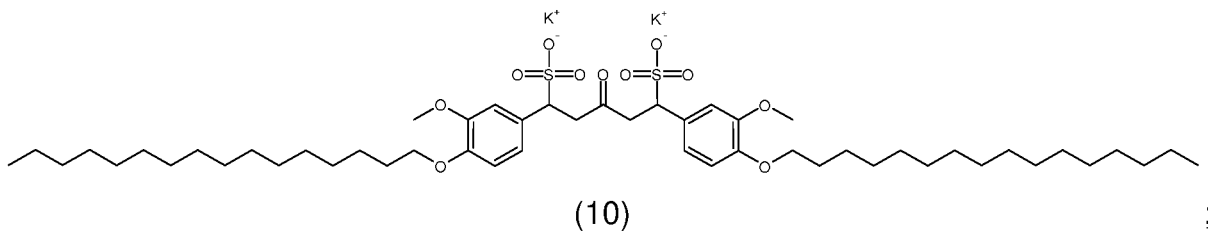
5

1,5-Bis(3-methoxy-4-octadecyloxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dinatriumsalz (9)



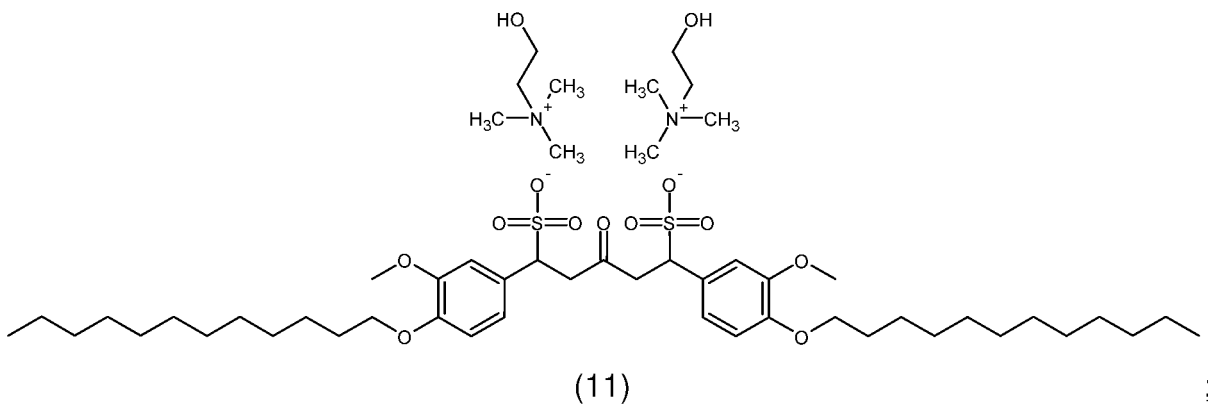
10

1,5-Bis(4-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
dikaliumsalz (10)

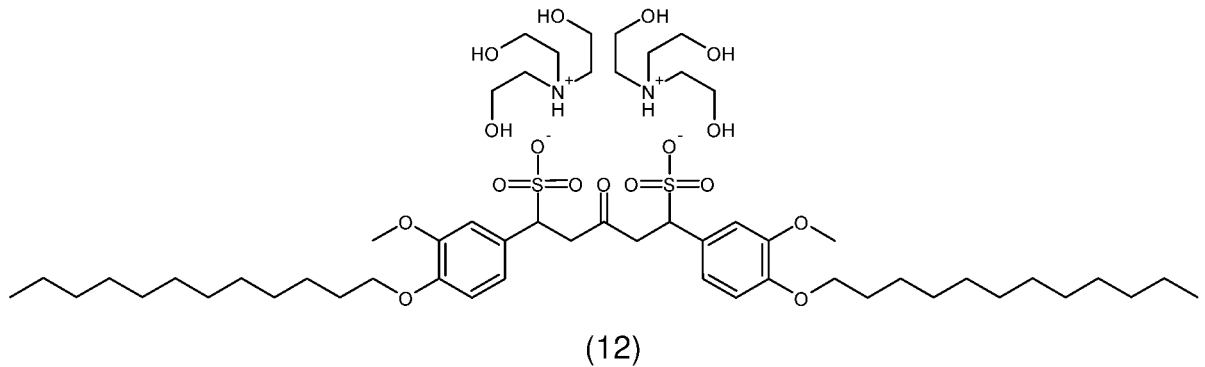


15

1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-dicholinsalz
(11)

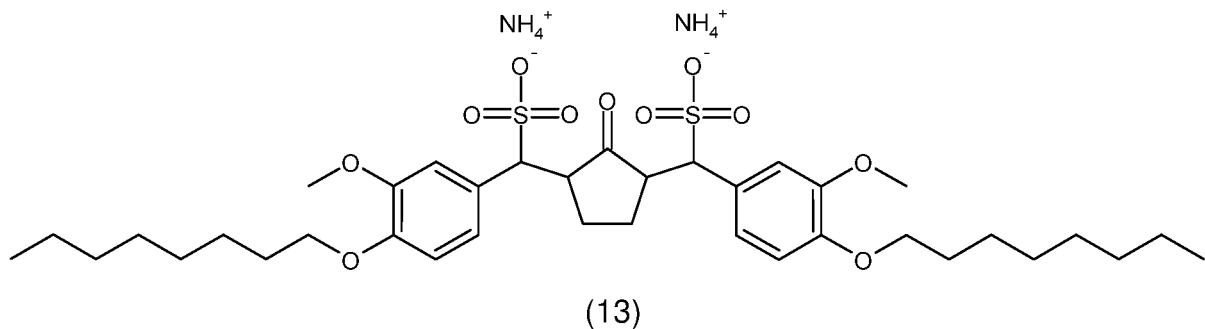


1,5-Bis(4-dodecyloxy-3-methoxyphenyl)-3-oxo-1,5-pentandisulfonsäure-
bis(triethanolammonium)salz (12)



5

1,1'-(2-Oxocyclopentan-1,3-diyl)-bis[(3-methoxy-4-octyloxyphenyl)-
methansulfonsäure-ammoniumsalz] (13)

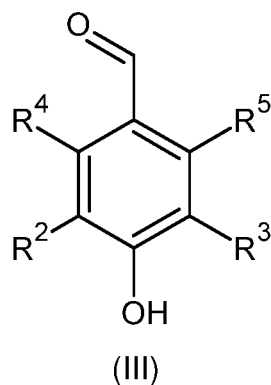


10

6. Verfahren zur Herstellung einer Sulfonat-Verbindung nach einem der Ansprüche
1 bis 5, das die folgenden Schritte umfasst:

1) das Umsetzen eines 4-Hydroxybenzaldehyd-Derivats der nachstehenden

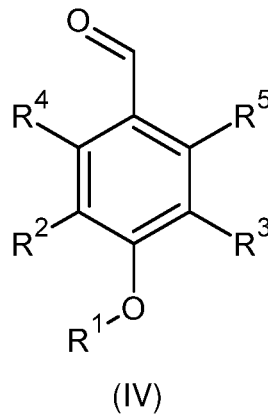
15 Formel (III):



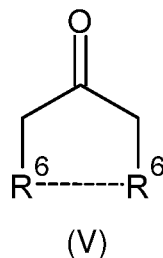
worin

R² bis R⁵ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

mit einer Verbindung der Formel R¹-Y, worin R¹ aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt ist und Y für eine aus Halogeniden und Sulfonaten ausgewählte Abgangsgruppe steht, mittels einer Veretherungsreaktion nach Williamson in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel, wodurch ein entsprechender Ether der Formel (IV) erhalten wird:

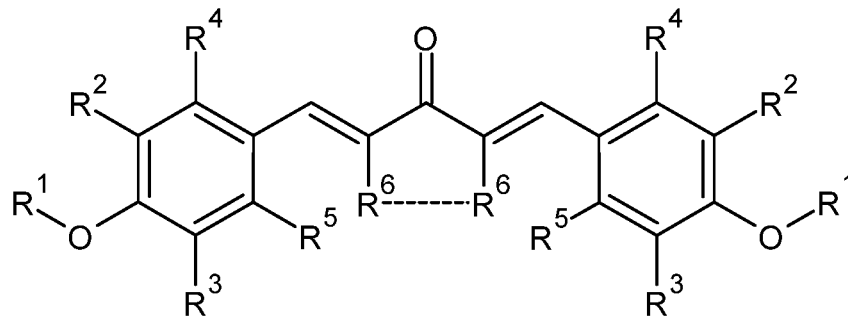


2) das Umsetzen des Ethers der Formel (IV) mit einem halben Äquivalent von Aceton oder einem Aceton-Derivat der Formel (V)



worin die R⁶ jeweils unabhängig aus Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die beiden Reste R⁶ gegebenenfalls, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet, miteinander zu einem den Carbonyl-Kohlenstoff umfassenden fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind,

mittels einer doppelten gekreuzten Aldol-Kondensationsreaktion nach Claisen-Schmidt unter Säure- oder Basenkatalyse in einem organischen Lösungsmittel, wodurch ein entsprechendes ungesättigtes Keton der Formel (VI) erhalten wird:



5

(VI)

;

3) das Umsetzen des Ketons der Formel (VI) mit einem Sulfonierungsmittel in einem alkoholischen Lösungsmittel zur Addition von einem oder zwei Äquivalenten Hydrogensulfit an die Doppelbindung(en) des Ketons der Formel (VI), gegebenenfalls
 10 gefolgt von einem Ionenaustausch des so erhaltenen Mono- oder Disulfonats sowie Einführung von vorbestimmten Gegenionen X^{n+} , worin $n \geq 1$ ist, um die Sulfonat-Verbindung der Formel (I) oder (II) zu erhalten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 1)
 15 als Abgangsgruppe Y das Chlorid oder Bromid eingesetzt wird; und/oder als Base K_2CO_3 eingesetzt wird; und/oder Acetonitril als organisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 1)
 20 als Abgangsgruppe Y das Bromid eingesetzt wird, zwei Äquivalente K_2CO_3 als Base eingesetzt werden, und die Reaktion in Acetonitril unter Rückfluss durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in
 25 Schritt 2) Lithiumhydroxid-monohydrat $LiOH \cdot H_2O$ als basischer Katalysator eingesetzt wird; und/oder

als organisches Lösungsmittel ein niederer Alkohol, ein Ether oder ein Gemisch davon eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 2)

5 Lithiumhydroxid-monohydrat $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in einer Menge von 1-10 Mol-% als basischer Katalysator eingesetzt wird,

als organisches Lösungsmittel Isopropanol eingesetzt wird, und die Reaktion bei 40-50 °C durchgeführt wird.

10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 3)

als Sulfonierungsmittel ein Hydrogensulfit oder Disulfit eingesetzt wird; und/oder ein Gemisch aus einem niederen Alkohol und Wasser als alkoholisches Lösungsmittel eingesetzt wird; und/oder

15 ein Amin als Katalysator eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 3)

als Sulfonierungsmittel Natriumhydrogensulfit NaHSO_3 , Calciumhydrogensulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, Ammoniumhydrogensulfit NH_4HSO_3 oder Trimethylammoniumsulfid $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{SO}_3$ eingesetzt wird,

20 Triethylamin, Triethanolamin oder Cholinhydroxid als Katalysator eingesetzt wird und

als alkoholisches Lösungsmittel wässriges Methanol oder Isopropanol eingesetzt wird.

25

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 3)

das Hydrogensulfit oder Disulfit in einer Menge von drei Äquivalenten Hydrogensulfit und der Amin-Katalysator in einer Menge von zumindest 20 Mol-%, jeweils bezogen auf das Keton der Formel (VI), eingesetzt werden, um eine Disulfonat-Verbindung der Formel (I) zu erhalten, und

30

als Lösungsmittel wässriges Isopropanol unter Rückfluss eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) in Schritt 3) das erhaltene Sulfonat-Addukt zunächst einem Ionenaustausch unter Verwendung eines sauren Ionenaustauscherharzes und Elution mit Wasser zur Überführung der Sulfonat-Gruppe(n) in (eine) freie Sulfonsäure-Gruppe(n) unterzogen wird, die gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung der Hydroxide vorbestimmter Gegenionen X^{n+} neutralisiert wird, um die Sulfonat-Verbindung der Formel (I) oder (II) zu erhalten; und/oder
 - b) die Schritte 2) und 3) als Eintopf-Reaktion durchgeführt werden.
- 10 15. Verwendung einer Sulfonat-Verbindung der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 6 bis 14, bei der die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Reste R^1 bis R^5 zumindest 9 beträgt, als Tensid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/076252

| | | |
|---|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 309/24</i> (2006.01)i; <i>C11D 1/00</i> (2006.01)i 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; C11D 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 | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | CN 109704999 A (UNIV JIANGXI NORMAL SCI & TECH) 03 May 2019 (2019-05-03) paragraphs [0004] - [0008] abstract | 1-15 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <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> <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> | | |
| Date of the actual completion of the international search 01 February 2023 | | Date of mailing of the international search report 10 February 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer Fitz, Wolfgang Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/076252

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN 109704999 A | 03 May 2019 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/076252

| | | | | |
|---|--|--------------------|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C309/24 C11D1/00 ADD. | | | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C11D | | | | |
| 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 | | | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. | | |
| A | CN 109 704 999 A (UNIV JIANGXI NORMAL SCI & TECH) 3. Mai 2019 (2019-05-03) Absätze [0004] - [0008] Zusammenfassung <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div> | 1-15 | | |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table> | | | * 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 |
| * 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 | | | |
| 1. Februar 2023 | 10/02/2023 | | | |
| 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 Fitz, Wolfgang | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/076252

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| CN 109704999 | A | 03-05-2019 | KEINE |