

Verfahren zur Herstellung von linearen alpha,omega-Dicarbonsäurediestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von linearen alpha,omega-Dicarbonsäurediestern, insbesondere linearen alpha,omega-Dicarbonsäuredialkylestern, durch Umwandlung von Triglyceriden in einem Reaktionsschritt.

Alpha,omega-Dicarbonsäuren und ihre Ester sind wichtige industrielle Chemikalien, die beispielsweise eingesetzt werden bei der Synthese von Polyestern und Polyamiden. Sie werden weiterhin auch verwendet als Schmiermittel und Weichmacher für Kunststoffe.

Im Stand der Technik werden Dicarbonsäurediester und auch Monocarbonsäureester mit Kettenlängen von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen durch katalytische Alkoxy-carbonylierung von Olefinen bzw. olefinisch ungesättigten Monocarbonsäureestern in Gegenwart von Kohlenmonoxid, einer Quelle von OH-Gruppen und einer Säure hergestellt.

Derartige Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der WO 2004/014834 A1 und der WO 2005/079981 A1. Als Katalysatorsystem für die Reaktion werden Komplexverbindungen eingesetzt, die als Zentralatom ein Metall der Nebengruppe VIII oder eine Verbindung hiervon und als Liganden Phosphine wie beispielsweise Bidentatphosphine enthalten. Die Reaktion wird ausgeführt bei Temperaturen von – 30°C bis 49°C und unter einem CO-Partialdruck von weniger als $30 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. Der Reaktionsprozess kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich gestaltet werden, wie beispielsweise in der WO 2007/020379 A1 beschrieben wird.

Einige Verfahren des Standes der Technik beschreiben zusätzlich die Anwesenheit von Verstärkerkomponenten im Katalysatorsystem, wie beispielsweise von Phenolen (WO2009/010782 A1) oder Heteropolysäuren (US 4,386,217, JP 62161737). Es können auch zusätzliche Lösungsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise in der WO 01/68583 A1 beschrieben.

Die Hydroxycarbonylierung von ungesättigten C₄-C₂₀-Carbonsäuren direkt zu Dicarbonsäuren wurde in der WO 2004/103942 A1 beschrieben.

In der wissenschaftlichen Literatur von Cole-Hamilton et al. (Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 878) wird über die isomerisierende Methoxycarbonylierung von ungesättigten Fettsäuremethylestern mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Kette mit dem Katalysatorsystem Pd/bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzol als Katalysator in Methanol und in Gegenwart von Methansulfonsäure unter milden Bedingungen berichtet. In dieser Druckschrift wird weiterhin berichtet, dass 1,19-Nonadecandicarbonsäuredimethylester mittels katalytischer Alkoxycarbonylierung aus Methyloleat, Methyllinoleat oder Methyllinolenat erhalten werden kann. Als Katalysator für die Reaktion wurde ein Palladiumkomplex des Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzols (DTBPMB) eingesetzt. Weiterhin wurden Methansulfonsäure und Methanol bei der Reaktion verwendet.

Monocarbonsäureester waren das Produkt der Umsetzung von Olefinen ohne weitere funktionelle Gruppen (D. J. Cole-Hamilton et al., Chem. Commun. (2004) 1720). Mit ähnlichen Katalysatorsystemen können kurzkettige Olefine, wie beispielsweise Ethylen, in Carbonsäureester überführt werden (WO98/41495 A1, WO96/19434 A1, WO99/21820 A1). Aus konjugierten Dienen erhält man Mono- und Dicarbonsäuren (WO2004/103948 A1, WO2006/084892 A1, WO2006/084889 A1, WO2008/075108 A1) und aus ungesättigten Nitrilen Cyanocarbonsäuren bzw. deren Ester (WO01/72697 A1). Aus entsprechenden Pentensäurederivaten wurden sowohl 5-Cyanovaleriansäure, Adipinsäure und Adipinsäureester synthetisiert (WO02/48094 A1, WO02/46143 A1, US2003/0105348). Methylbutyrate wurden aus Propylen hergestellt (US 3,793,369). In US 3,906,015 wurden Phosphinite, Phosphonite, Thiophosphinite und -phosphonite als Liganden für Pd-Katalysatoren in der Alkoxycarbonylierung von Olefinen verwendet. Pd-Katalysatoren in Kombination mit Kupfersalzen und Alkalimetallhalogeniden wurden für die Herstellung von Carbonsäureestern aus Olefinen, CO, O₂ und Alkoholen eingesetzt, mit diesem System werden aber nicht bevorzugt die linearen Ester erzeugt (JP61-275246).

Andere Katalysatorsysteme zur Herstellung von Carbonsäurealkylestern enthalten Cobalt als Aktivmetall, Pyridine oder Chinoline als Additive, es sind Reaktionstemperaturen von 100–180°C erforderlich und es werden nur unsubstituierte Olefine als Substrate erwähnt (US 3,507,891, US 3,976,670, SU952838, JP53-015310). Für die Herstellung von Isobutyrat aus Propylen wurde als Katalysatorsystem eine Kombination von Cu(I)-Katalysatoren (EP 0 105 699 A1) bzw. Cu(I)- und Ag-Verbindungen (JP58-201748) und dem teuren BF_3 beschrieben.

Für lineare C_2 – C_{12} -Olefine und Cyclohexen wurde Trifluormethansulfonsäure als Katalysator in der Umsetzung mit CO und H_2O oder Alkoholen zu Dicarbonsäuren oder deren Estern eingesetzt (US 3,965,132).

Weitere Methoden des Standes der Technik zur Herstellung von alpha,omega-Dicarbonsäuren oder alpha,omega-Dicarbonsäureestern waren Metathesereaktionen oder enzymatische Reaktionen. Dabei wurden die Produkte hergestellt durch Oxidation von langkettigen Carbonsäuren, beispielsweise einer Cytochrom-P-450-Oxidation einer omega-Hydroxycarbonsäure. Ein Beispiel für die Metathesereaktion ist die Metathese von Methyloleat, durch die ein C_{18} -Diester hergestellt werden kann. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass sie nur bis zu einem Reaktionsgleichgewicht ablaufen und damit eine Umsetzung von nur etwa 50 % des Ausgangsproduktes ermöglichen. Weiterhin fallen hohe Mengen an Nebenprodukte an, wie beispielsweise im vorliegenden Fall 9-Octadecen.

Die Publikation von Cole-Hamilton in Inorganic Chem. 8 (2005) 878 bis 881 ist eine der ersten Veröffentlichungen, in der gezeigt wird, dass ein alpha,omega-Dicarbonsäuredialkylester wie 1,19 Nonadecandicarbonsäuredimethylester selektiv und mit hoher Ausbeute hergestellt werden kann aus Fettsäuremonomethylestern, wie beispielsweise Methyloleat. Das in dieser Veröffentlichung beschriebene Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass Triglyceride nicht direkt eingesetzt werden können, sondern nur die entsprechenden Fettsäuremonomethylester.

Die Reaktion erfordert daher zunächst eine Umesterung der Fettsäureglycerinester in die entsprechenden Fettsäuremonomethylester, bevor die katalytische Alkoxy-carbonylierung erfolgen kann. Somit erfordert das Verfahren gemäß dem Stand der Technik zur Herstellung von alpha,omega-Dicarbonsäureestern zwei Reaktionsschritte. Aus dem Stand der Technik sind daher nur Verfahren zur Herstellung von linearen alpha,omega-Dicarbonsäurediestern bekannt, bei denen zunächst aus dem Triglycerid durch Umesterung die entsprechenden Fettsäureester hergestellt werden und anschließend eine katalytische Alkoxy-carbonylierung durchgeführt wird.

Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von linearen alpha,omega-Dicarbonsäurediestern zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, das Reaktionsprodukt in nur einem Reaktionsschritt direkt aus Triglyceriden kostengünstig herzustellen.

Bisher ist aus dem Stand der Technik kein katalytisches Verfahren bekannt, bei dem direkt lineare alpha,omega-Dicarbonsäuredialkylester aus Triglyceriden in einem Reaktionsschritt hergestellt werden können.

Die technische Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von linearen alpha,omega-Dicarbonsäurediestern, vorzugsweise alpha,omega-Dicarbonsäuredialkylestern, wobei ein Triglycerid, das Fettsäurereste mit einfach oder mehrfach ungesättigten Kohlenstoffketten enthält, in Anwesenheit eines Katalysators mit Kohlenmonoxid, einer Säure und einem OH-Gruppenspender umgesetzt wird, und wobei die Reaktion in einem Reaktionsschritt durchgeführt wird.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik ist die Einsparung eines Reaktionsschrittes und damit verbunden eine wesentliche Vereinfachung des technischen Ablaufs eines solchen Prozesses. Durch die Vereinfachung des Prozesses kann dieser weiterhin auch kostengünstiger durchgeführt werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auch, dass der Katalysator in geringeren Mengen eingesetzt werden kann als im Stand der Technik bekannt. Selbst bei geringeren Einsatzmengen des Katalysators werden hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht.

Weiterhin sind bei der Reaktion auch geringere Mengen an Lösungsmittel notwendig, was das Reaktionsverfahren ebenfalls vereinfacht.

Es zeigte sich, dass insgesamt bei dem einstufigen Verfahren gemäß der Erfindung eine Erhöhung der Gesamtausbeute an Dicarbonsäurediester gegenüber dem zweistufigen Prozess zu verzeichnen war.

Für den Fachmann war es nicht zu erwarten, dass die im Stand der Technik beschriebene katalytische Alkoxycarbonylierung nicht nur mit Fettsäuremonoalkylestern als Ausgangsstoffen durchführbar ist, sondern auch mit hohen Ausbeuten und hoher Selektivität aus entsprechenden Triglyceriden, die Fettsäurereste mit einfach oder mehrfach ungesättigten Kohlenstoffketten enthalten. Es war überraschend, dass diese Triglyceride bezüglich ihrer Reaktivität in diesem katalytischen Reaktionssystem vergleichbar sind mit dem Reaktionsverhalten der Fettsäuremonoalkylester, die im Stand der Technik als Ausgangsprodukt für die Reaktion eingesetzt werden.

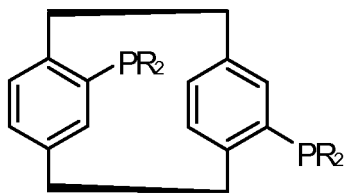
Damit sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die alpha,omega-Dicarbonsäurediester direkt aus Triglyceriden, die vorzugsweise als Pflanzenöle eingesetzt werden, auf einfache Weise zugänglich. Die bisher notwendige Umesterung der Fettsäureglycerinester zu den entsprechenden Fettsäurealkylestern entfällt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden lineare alpha,omega-Dicarbonsäurediester einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁₂ bis C₂₃, vorzugsweise C₁₆ bis C₂₀ und besonders bevorzugt C₁₈ und C₁₉ hergestellt.

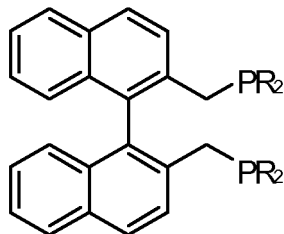
In bevorzugter Weise werden als Triglyceride, die Fettsäurereste mit einfach oder mehrfach ungesättigten Kohlenstoffen enthalten, Pflanzenöle eingesetzt mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureresten. Besonders bevorzugt sind Triglyceride ausgewählt aus der Gruppe Sonnenblumenöl, hochölsäurereiches Sonnenblumenöl, Rapsöl, hochölsäurereiches oder hocherucasäurereiches Rapsöl, Olivenöl, Ricinusöl, Sesamöl, Sojaöl, Maisöl, Palmöl, Leinöl, Walnussöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Nachtkerzenöl, Distelöl, Erdnussöl, Hanföl, Jojobaöl, Tungöl, Baumwollsaamenöl und Jathrophaöl oder Gemische davon eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden als Pflanzenöle hochölsäurereiches Sonnenblumenöl (HO-Sonnenblumenöl) oder hochölsäurereiches oder hocherucasäurereiches Rapsöl eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Triglyceride mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäurereste. Hochölsäurereiches Sonnenblumenöl enthält einen Anteil von Fettsäuren von mindestens 80 Gew.-%. Hochölsäurereiches Rapsöl enthält einen Fettsäureanteil von mindestens 50 Gew.%. Hoherucasäurereiches Rapsöl enthält einen Fettsäureanteil von mindestens 50 Gew.-%.

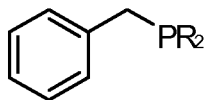
Als Katalysator wird in bevorzugter Weise ein Katalysator eingesetzt, der ein Element der Gruppe VIIIb enthält. Der Katalysator ist in bevorzugter Weise eine Komplexverbindung, die als Liganden Verbindungen aus der Gruppe der Phosphor(III)-Verbindungen enthält. Die benutzten Katalysatoren enthalten vorzugsweise Palladium und Liganden des dreiwertigen Phosphors. Als Liganden werden besonders bevorzugt Phosphine, Phosphinite oder Phosphonite eingesetzt. Diese Liganden können ein- oder zweizählige Liganden sein, wobei mindestens ein Ligand aus der Gruppe der Phosphine vorhanden ist. Besonders bevorzugte Liganden sind Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzol sowie die nachfolgend aufgeführten Liganden:



Bisphosphine mit
Paracyclophangerüst
(PHANEPHOS und Analoga)
R=alkyl (insbesondere tert-butyl,
cyclohexyl), aryl (insbesondere
phenyl)



NAPHOS und Analoga
R=alkyl (insbesondere tert-
butyl, cyclohexyl), aryl
(insbesondere phenyl)



Benzyl-dialkyl- und Benzyl-
diarylphosphine
R=alkyl (insbesondere tert-
butyl, cyclohexyl), aryl
(insbesondere phenyl)

Das Palladium wird in Form von Vorläuferverbindungen eingesetzt, wie beispielsweise Palladiumsalzen oder anderen Palladiumkomplexverbindungen, bei denen zwei schwach koordinierte Liganden leicht durch die Liganden des dreiwertigen Phosphors ersetzt werden können. Dies erfolgt in einer möglichen Vorreaktion des Katalysators oder direkt beim Zusammengeben der Palladiumkomponente und der P(III)-Komponente in situ.

Beispiele für Palladiumverbindungen, die so verwendet werden können, sind Palladiumacetat, Palladiumacetylacetonat und Palladiumnitrat.

Als OH-Gruppenspender werden bevorzugt lineare und verzweigte aliphatische Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Wasser eingesetzt sowie Gemische davon. Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol.

Diese Alkohole können sowohl als OH-Gruppenspende als auch als Lösungsmittel bei der Reaktion eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Methanol.

Es können weiterhin zusätzlich inerte aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für diese Verbindungen sind Anisole, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Methylpentanoat, Diphenylether, Dimethyladipat, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylnonanoat, Toluol.

Als Säure werden bevorzugt Säuren mit einem pK_s -Wert gemessen bei 25°C von kleiner 3 eingesetzt. Diese sind üblicherweise mittelstarke bis starke Säuren. Sie werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe organische Sulfonsäuren, Phosphorsäuren, halogenierte Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Halogenwasserstoffsäure, mit Sulfonsäuregruppen substituiertes Polymer oder Mischungen davon.

Ein mit Sulfonsäuregruppen substituiertes Polymer ist beispielsweise Nafion, das ein sulfoniertes Tetrafluorethylenpolymer ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt als Reaktion mittels homogener Katalyse in der flüssigen Phase durchgeführt. Dabei wird zunächst das Triglycerid mit dem Katalysator und dem OH-Gruppenspende in Gegenwart der Säure zusammengegeben und anschließend bei erhöhter Temperatur und Zuführung von Kohlenmonoxid umgesetzt. Man erhält dann direkt das Reaktionsprodukt als α,ω -Dicarbonsäurediester. Dieser kann gegebenenfalls weiter aufgereinigt werden beispielsweise durch Filtration und Umkristallisation.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator, bezogen auf Triglycerid, in Mengen von 0,05 bis 15 Mol%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Mol%, zugesetzt.

Es ist weiterhin bevorzugt, das Verhältnis Palladium zu P(III)-Gruppen im Katalysator im Bereich von 1:2 bis 1:12 Mol/Mol festzulegen.

Das Triglycerid wird im Verhältnis zum OH-Gruppenspende bei der Reaktion im Verhältnis größer gleich 1:30 Mol/Mol in bevorzugter Weise eingesetzt.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis der zugesetzten Säure zum Triglycerid 0,1:1 bis 0,6:1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 130°C, vorzugsweise von 60 bis 90°C durchgeführt.

Der CO-Partialdruck während der Reaktion beträgt bevorzugt 1.000 bis 60.000 hPa, vorzugsweise 10.000 bis 30.000 hPa.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf einfache Weise und kostengünstig in einem Reaktionsschritt lineare alpha,omega-Dicarbonsäurediester hergestellt werden. Als Ausgangsstoffe können direkt kostengünstige Pflanzenöle mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureresten eingesetzt werden. Die Reaktion kann in hohen Ausbeuten und mit hoher Selektivität durchgeführt werden, sodass eine weitere Aufarbeitung mit der Entfernung von Nebenprodukten vermieden werden kann.

Das erfindungsgemäße Reaktionsverfahren stellt damit eine kostengünstige Alternative zu den bisherigen Herstellungsverfahren von alpha,omega-Dicarbonsäurediestern im Stand der Technik zur Verfügung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

BEISPIELE

Beispiel 1

Ein Volumen von 40 ml Triglycerid, hier Sonnenblumenöl, wird mit 2,3 Mol% Katalysator, in diesem Beispiel Pd/Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzol, in Methanol (molares Verhältnis Sonnenblumenöl zu OH-Gruppenspende ca. 1:72) und in Gegenwart von 45 Mol% Methansulfonsäure bei einer Temperatur von 80°C und einem CO-Partialdruck von 30000 hPa in einer Reaktionszeit von 32 Stunden unter ständigem Rühren zum alpha, omega-Dicarbonsäurediester, hier 1,19-Nonadecandicarbonsäuredimethylester, umgesetzt. Für die anaerobe Präformierung des Katalysators wird ein fünffacher Ligandenüberschuss eingesetzt.

Zur Aufreinigung des 1,19-Nonadecandicarbonsäuredimethylesters wird das durch Filtration bei größer gleich 40°C vom Katalysator separierte Reaktionsprodukt in Methanol umkristallisiert sowie in eiskaltem Methanol (kleiner gleich -5°C) gewaschen und filtriert.

Die auf diese Weise hergestellte molare Menge des 1,19-Nonadecandicarbonsäuredimethylesters ist zur konsumierten molaren Menge Kohlenmonoxid äquivalent, die aus dem Druckverlust des CO-Partialdruckes während der Reaktion bestimmt werden kann. Die Ausbeute beträgt über 85% bezogen auf das Triglycerid.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

880 ml Sonnenblumenöl und 248 ml THF werden in einen 2-l-Rundkolben gegeben. Unter ständigem Rühren werden bei Raumtemperatur 8,0 g von in 220 ml CH₃OH gelöstem NaOH zugetropft. Der Ansatz wird 4 Stunden nach Beendigung des Zutropfens weitergerührt. Dann werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Glycerin durch Ausfrieren und Abtrennen über eine gekühlte Nutsche entfernt. Die Ausbeute an rohem Methyloleat beträgt 99 %.

210 ml rohes Methyloleat werden mit 2,4 Mol% Katalysator, in diesem Beispiel Pd/Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzol, in 770 ml Methanol und in Gegenwart von 45 Mol% Methansulfonsäure bei einer Temperatur von 80°C und einem CO-Partialdruck von 30000 hPa in einer Reaktionszeit von 22 Stunden unter ständigem Rühren zum alpha, omega-Dicarbonsäurediester, hier 1,19-Nonadecandicarbonsäuredimethylester, umgesetzt. Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie unter Beispiel 1 präformiert. Der rohe Diester wird wie unter Beispiel 1 beschrieben aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt 76 %, bezogen auf Methyloleat.

Beispiele 3 – 14

308,8 µmol (0,3 ml) Triglycerid, hier Sonnenblumenöl, und 14,4 µmol (1,38 mg) Methansulfonsäure werden bei jeweils gleicher Reaktionstemperatur (80°C) und Reaktionszeit (32 h) der in Beispiel 1 beschriebenen Reaktion unterworfen.

Tabelle 1 listet die Ausbeuten bezogen auf das Triglycerid und Selektivitäten von Experimenten mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen, Lösungsmittelkonzentrationen und unterschiedlichen CO-Partialdrücken auf.

Tabelle 1

Bsp.	Konzentration c(Katalysator) [Mol%]	Verhältnis V(MeOH) / V(Edukt) [ml/ml]	Druck p(CO) [hPa]	1,19-Nonadecandicarbonsäure- dimethylester	
				Ausbeute [%]	Selektivität [%]
3	4,8	4	30000	97	94
4	2,4	4	30000	85	89
5	4,8	3	30000	90	94
6	4,8	4	20000	85	94
7	2,4	4	20000	85	93
8	1,2	4	20000	72	81
9	4,8	3	20000	94	94
10	2,4	3	20000	78	92
11	4,8	4	10000	94	94
12	2,4	4	10000	95	92
13	4,8	3	10000	92	94
14	2,4	3	10000	87	87

Die Tabelle zeigt, dass selbst bei geringen Katalysatormengen bereits hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden. So reichen bereits Katalysatormengen von 1,2 Mol% aus, um ähnliche Ausbeuten zu erreichen wie im Vergleichsbeispiel 2, das den zweistufigen Prozess des Standes der Technik zeigt und die sechsfache Menge Katalysator bezogen auf Methyloleat bzw. einen Fettsäurerest im Triglycerid benutzt. Bereits bei Katalysatormengen von 2,4 Mol% werden Ausbeuten erreicht, die weit über den Ausbeuten des Vergleichsbeispiels 2 liegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von linearen alpha, omega-Dicarbonsäurediestern, wobei ein Triglycerid, das Fettsäurereste mit einfach oder mehrfach ungesättigten Kohlenstoffketten enthält, in Anwesenheit eines Katalysators mit Kohlenmonoxid, einer Säure und einem OH-Gruppenspender umgesetzt wird, und wobei die Reaktion in einem Reaktionsschritt durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Triglyceride Pflanzenöle mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureresten eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Triglyceride Substanzen ausgewählt aus der Gruppe Sonnenblumenöl, hochölsäurereiches Sonnenblumenöl, Rapsöl, hochölsäurereiches oder hocherucasäurereiches Rapsöl, Olivenöl, Ricinusöl, Sesamöl, Sojaöl, Maisöl, Palmöl, Leinöl, Walnussöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Nachtkerzenöl, Distelöl, Erdnussöl, Hanföl, Jojobaöl, Tungöl, Baumwollsaamenöl und Jathrophaöl oder Gemische davon eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Element der Gruppe VIIIb enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Komplexverbindung ist, die einen oder mehrere Liganden aus der Gruppe der Phosphor (III)-Verbindungen enthält.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Pd enthält und einen oder mehrere Liganden ausgewählt aus der Gruppe Phosphine, Phosphinite oder Phosphonite.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der lineare alpha, omega-Dicarbonsäurediester eine Kohlenstoffkettenlänge von C₁₂ bis C₂₃, vorzugsweise, C₁₆ bis C₂₀ und besonders bevorzugt C₁₈ und C₁₉ besitzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der OH-Gruppenspender ausgewählt ist aus der Gruppe linearer und/oder verzweigter Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Wasser oder Gemischen davon.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure einen pKs Wert (gemessen bei 25°C) von kleiner 3 besitzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe organische Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, halogenierte Carbonsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Halogenwasserstoffsäure, mit Sulfonsäuregruppen substituiertes Polymer oder Mischungen davon eingesetzt werden.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion mittels homogener Katalyse in der flüssigen Phase durchgeführt wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator bezogen auf das Triglycerid in Mengen von 0,05 bis 15 Mol%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol% zugesetzt wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Pd zu P(III)-Gruppen im Katalysator 1:2 bis 1:12 Mol/Mol beträgt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu dem OH-Gruppenspender ein aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Triglycerid zum OH-Gruppenspende im Verhältnis größer gleich 1:30 Mol/Mol eingesetzt wird.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der zugesetzten Säure zum Triglycerid 0,1 : 1 bis 0,6 : 1 beträgt.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 0 bis 130°C, vorzugsweise von 60 bis 90°C durchgeführt wird.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der CO-Partialdruck während der Reaktion 1000 bis 60000 hPa, vorzugsweise 10000 bis 30000 hPa beträgt.