**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

**(51) Internationale Patentklassifikation 5 :**
C07C 45/58, 67/313, 49/04
C07C 69/716

A1

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 91/10636

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 25. Juli 1991 (25.07.91)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP91/00025

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 10. Januar 1991 (10.01.91)

**(30) Prioritätsdaten:**
P 40 01 316.2 18. Januar 1990 (18.01.90) DE

**(71) Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

**(72) Erfinder; und**
**(75) Erfinder/Anmelder** *(nur für US) :* STOLL, Gerhard [DE/DE]; Danziger Straße 69, D-4052 Korschenbroich 1 (DE). GRUNDT, Elke [DE/DE]; Kamperstraße 8, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

**(74) Gemeinsamer Vertreter:** HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten:** AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*

**(54) Title:** METHOD OF PREPARATION OF KETONES

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KETONVERBINDUNGEN

**(57) Abstract**

Disclosed is a method which gives ketones by rearrangement of epoxides in the presence of iodide ions, quaternary ammonium and phosophonium salts, optionally mixed with alkali metal or alkaline earth iodides, being used to catalyse the rearrangement.

**(57) Zusammenfassung**

Ketonverbindungen werden durch Umlagerung von Epoxiden in Gegenwart von Iodidionen erhalten, wenn als Umlagerungskatalysatoren quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkaliiodiden verwendet werden.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Österreich | **ES** | Spanien | **ML** | Mali |
| **AU** | Australien | **FI** | Finnland | **MN** | Mongolei |
| **BB** | Barbados | **FR** | Frankreich | **MR** | Mauritanien |
| **BE** | Belgien | **GA** | Gabon | **MW** | Malawi |
| **BF** | Burkina Faso | **GB** | Vereinigtes Königreich | **NL** | Niederlande |
| **BG** | Bulgarien | **GN** | Guinea | **NO** | Norwegen |
| **BJ** | Benin | **GR** | Griechenland | **PL** | Polen |
| **BR** | Brasilien | **HU** | Ungarn | **RO** | Rumänien |
| **CA** | Kanada | **IT** | Italien | **SD** | Sudan |
| **CF** | Zentrale Afrikanische Republik | **JP** | Japan | **SE** | Schweden |
| **CG** | Kongo | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **SN** | Senegal |
| **CH** | Schweiz | **KR** | Republik Korea | **SU** | Soviet Union |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **LI** | Liechtenstein | **TD** | Tschad |
| **CM** | Kamerun | **LK** | Sri Lanka | **TG** | Togo |
| **CS** | Tschechoslowakei | **LU** | Luxemburg | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **DE** | Deutschland | **MC** | Monaco | | |
| **DK** | Dänemark | **MG** | Madagaskar | | |

# Verfahren zur Herstellung von Ketonverbindungen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ketonverbindungen durch Umlagerung von Epoxiden in Gegenwart von Iodidionen, bei dem als Umlagerungskatalysatoren quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkaliiodiden verwendet werden.

Ketonverbindungen mit langen, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylresten stellen wertvolle Zwischenprodukte für die chemische Industrie dar und finden beispielsweise Verwendung als Antischaummittel oder bei der Herstellung von PVC-Costabilisatoren.

Zur Herstellung dieser Stoffe sind zwar eine Vielzahl von Methoden bekannt, die jedoch alle den Nachteil eines hohen präparativen Aufwandes aufweisen. So lassen sich Fettketone z. B. durch Pyrolyse von Magnesiumsalzen bei hohen Temperaturen [Organic Synthesis, 33, 84] oder durch Umlagerung von Epoxiden in Gegenwart von Magnesiumhalogenid-Etherat erhalten [J.Am.Chem.Soc., 77, 3070, 5083 (1955), J.Am.Oil.Chem.Soc., 79, 6283 (1957)].

In der deutschen Patentanmeldung DE 36 01 380 A1 wird ein einfacheres Verfahren beschrieben, bei dem epoxidierte Fettsäureester in Gegenwart von Natriumiodid und Polyethylenglycolen bei 160 bis 200°C in die entsprechenden Oxoverbindungen umgelagert werden. Von

...

Nachteil ist hierbei jedoch, daß ein Lösungsvermittler erforderlich ist und die Umlagerung nur mit geringen Ausbeuten erfolgt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Ketonverbindungen zu entwicklen, das frei von den beschriebenen Nachteilen ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ketonverbindungen durch Umlagerung von Epoxiden in Gegenwart von Iodidionen, bei dem als Umlagerungskatalysatoren quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkaliiodiden verwendet werden.

Auf diese Weise lassen sich Epoxide ohne Lösungsvermittler mit hohen Ausbeuten in die entsprechenden Ketonverbindungen überführen.

Unter dem Begriff "Epoxid" sind im folgenden Stoffe zu verstehen, die mindestens eine Oxirangruppe und mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten, wobei mindestens einer der vier Substituenten der Oxirangruppe ein Wasserstoffatom darstellt.

Stoffe, die im Rahmen der Erfindung in Ketonverbindungen umgelagert werden können, umfassen folgende Verbindungsklassen:

a) Epoxide aliphatischer oder cycloaliphatischer Monoolefine mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Hexen-1, Cyclohexen, Octen-1, Cycloocten, Decen-1, Dodecen-1, Cyclododecen, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, Octen-2, Octen-3, Octen-4, Decen-5, Dodecen-6, Tetradecen-7 oder Octadecen-9.

...

Vorzugsweise geht man von Olefinen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen aus.

b) Epoxide von Estern ungesättigter Fettsäuren mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen mit linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, araliphatischen Alkoholen mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Phenolen.

Beispiele typischer ungesättigter Fettsäuren sind Undecylensäure, Palmitoleinsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Chaulmograasäure oder Erucasäure. Vorzugsweise geht man von Ölsäure- oder Petroselinsäureestern aus.

Beispiele typischer gesättigter Alkohole sind Ethanol, Propanol-1, Propanol-2, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Behenylalkohol. Vorzugsweise geht man von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen aus, unter denen die Verwendung von Methyl-, Butyl und 2-ethylhexylestern besonders bevorzugt ist.

Beispiele typischer ungesättigter Alkohole sind Allylalkohol, Undecenylalkohol, Palmitoleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol oder Erucylalkohol. Vorzugsweise geht man Oleyl- oder Petroselinylestern aus.

Ester ungesättigter Fettsäuren mit ungesättigten Fettalkoholen können die Oxirangruppe in der Fettsäurekomponente und/oder der Alkoholkomponente enthalten. Sind Fettsäure- und/oder

...

Alkoholkomponente mehrfach ungesättigt, können sie auch mehr als eine Oxirangruppe aufweisen.

c) Epoxide vom Estern ungesättigter Fettsäuren mit Polyolen, z. B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitan. Vorzugsweise wird jedoch von ungesättigten Fettsäureglycerinestern ausgegangen.

Unter Fettsäureglycerinester sind dabei die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie z. B. bei der Herstellung durch Veresterung von 1 Mol Glycerin mit 1 bis 3 Mol ungesättigter Fettsäure oder bei der Umesterung von ungesättigten Triglyceriden mit 0.5 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Insbesondere werden jene Epoxide ungesättigter Fettsäureglycerinester umgelagert, die sich von Fettsäuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen ableiten, so z. B. Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Chaulmograasäure, Arachidonsäure oder Clupanodonsäure. Aus Gründen der leichten Zugänglichkeit wird bevorzugt von technischen Fettsäureglycerinestergemischen ausgegangen, deren Fettsäurekomponente mehr als 50 Gew.-% Ölsäure oder Linolsäure enthält.

Die Fettsäureglycerinester können synthetischer oder natürlicher Herkunft sein. Vorzugsweise werden solche Ester verwendet, die aus Sojaöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Olivenöl, Leinöl, Lardöl, Meadowfoamöl, Chaulmograaöl, Schweineschmalz oder Fischöl gewonnen werden, wobei ölsäurereiches Rüböl, ölsäurereiches Sonnenblumenöl oder Korianderöl besonders

...

bevorzugt sind. Ausdrücklich können auch solche nativen Fettsäureglycerinester eingesetzt werden, deren Fettsäurekomponente sich nicht vollständig, sondern nur zum überwiegenden Teil, d. h. zu mehr als 50 Gew.-% aus den genannten ungesättigten Fettsäuren aufbaut sowie technische Gemische verschiedener ungesättigter oder weitgehend ungesättigter Fettsäureglycerinester untereinander, sofern der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren in den Mischungen wiederum mehr als 50 Gew.-% beträgt.

d) Epoxide von Estern gesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen mit aliphatischen ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

Beispiele typischer gesättigter aliphatischer Carbonsäuren sind Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Behensäure. Vorzugsweise geht man von Essigsäure- oder Stearinsäureestern aus.

Beispiele typischer ungesättigter Alkohole sind Allylalkohol Undecenylalkohol, Palmitoleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol oder Erucylalkohol. Vorzugsweise geht man von Oleyl- oder Petroselinylestern aus.

e) Epoxide von Alkenylethern und Alkenyl(poly)alkylenglycolethern, die einen Alkenylrest mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und einen weiteren linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen Aralkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen

...

oder einen Phenylrest aufweisen. Die Polyalkylenglycolether können Polyethylenglycol- oder Polypropylenglycolether darstellen und 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Alkylenglycoleinheiten enthalten.

Alkenylether dieser Art sind z. B. nach der Williamson'schen Ethersynthese erhältlich, bei der man einen ungesättigten Fettalkohol oder dessen Alkylenoxidanlagerungsprodukt mit einem entsprechenden Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder Arylhalogenid umsetzt.

Typische Beispiele für Alkenylether sind Diundecenylether, Dioleylether, Dielaidylether, Dipetroselinylether, Oleylmethylether, Oleylbutylether, Oleylbenzylether, Oleylalkohol-2-EO-methylether, Oleylalkohol-4-EO-butylether oder Oleylalkohol-5-EO-benzylether.

Epoxide der genannten Art werden durch Epoxidation ungesättigter Verbindungen, beispielsweise nach dem in der Patentschrift DE 857 364 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung mit Peressigsäure in Anwesenheit saurer Katalysatoren oder mit in-situ aus Ameisensäure und Wasserstoff gebildeter Perameisensäure gemäß der Patentschrift US 24 85 160 erhalten.

In den als Umlagerungskatalysatoren verwendeten quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalze kommen als Substituenten lineare und/oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethyl-, Propyl-, 2-Ethylhexyl-, Lauryl- oder Cetylreste, Aralkylreste mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Benzylreste sowie Arylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Vorzugsweise werden methyl-, butyl-, phenyl- und/oder stearylsub-

...

stituierte Ammonium- oder Phosphoniumsalze als Umlagerungskatalysatoren eingesetzt.

Die quartärem Ammonium- oder Phosphoniumsalze können die Alkyl-, Aralkyl- oder Arylreste in beliebigem Substitutionsmuster enthalten. Es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, Ammonium- oder Phosphoniumsalze mit vier Substituenten gleicher Art oder zwei kurzkettigen und zwei längerkettigen Substituenten einzusetzen. Beispiele hierfür sind Tetrabutylphosphonium- oder Dimethyldistearylammoniumsalze. Sie können entweder als solche eingesetzt werden oder aus tert.-Aminen bzw. Phosphinen und Alkyl- oder Arylhalogeniden in situ erzeugt werden.

Die quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze können als Halogenide oder Pseudohalogenide vorliegen. Insbesondere kommen Chloride und bevorzugt Iodide in Betracht.

Infolge ihrer leichten Zugänglichkeit, hohen katalytischen Aktivität, chemischen Stabilität und problemlosen Abtrennbarkeit ist die Verwendung von Tetrabutyl- und Tetraphenylphosphoniumiodid zur Umlagerung von Epoxiden in Ketonverbindungen besonders bevorzugt.

Die Konzentration der quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalze kann 0,05 bis 10 Mol-% bezogen auf das Epoxid betragen. Ausbeuten von mehr als 70 % bezogen auf das eingesetzte Epoxid und kurze Reaktionszeiten werden jedoch erst bei Einsatzkonzentrationen oberhalb von 0.5 Mol-% erhalten, während Einsatzmengen von mehr als 5 Mol-% die Reaktionszeiten nur noch unwesentlich verkürzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalze in Form ihrer Iodide eingesetzt. In Gegenwart von Alkali- oder Erdalkaliiodiden,

...

insbesondere Natriumiodid, können jedoch auch die entsprechenden Chloride oder Bromide verwendet werden.

Die Einsatzkonzentration des Alkali- oder Erdalkaliiodids kann bezogen auf das Epoxid 0.1 bis 8 Mol-%, vorzugsweise 0.1 bis 5 Mol-% betragen, während das molare Verhältnis von quartärem Ammonium- oder Phosphoniumsalz zu Alkali- oder Erdalkaliiodid bei 2 : 1 bis 1 : 5 liegt.

Aus Gründen der leichten Verfügbarkeit und hohen Aktivität werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Gemische von Dimethyldistearylammoniumchlorid und Natriumiodid verwendet.

Zur Umlagerung der Epoxide in Ketonverbindungen werden Ausgangsstoffe und Katalysator bzw. Katalysatormischung unter Inertgas bei 160 bis 230, vorzugsweise 180 bis 200°C, 120 bis 600 min gerührt. Sind die durch Umlagerung erhaltenen Ketonverbindungen destillierbar, so kann das Umlagerungsprodukt durch Destillation, gegebenenfalls im Vakuum gewonnen werden. Der das Ammonium- oder Phosphoniumsalz und gegebenenfalls Natriumiodid enthaltende Destillationsrückstand ist katalytisch aktiv und kann in diesen Fällen ohne Aufarbeitung in die Umlagerung zurückgeführt werden. Kann das Umlagerungsprodukt nicht destilliert werden, genügt es, den Katalysator durch Auswaschen mit heißem Wasser abzutrennen.

In vielen Fällen ist es nicht erforderlich, das Epoxid vollständig in die entsprechende Ketonverbindungen umzulagern. Es kann z. B. ausreichen, Gemische herzustellen, die bezogen auf das Epoxid nur 20 bis 50 Gew.-% des Umlagerungsproduktes enthalten. Derartige technische Gemische lassen sich unter laufender Kontrolle des

...

Epoxidsauerstoffgehaltes des Reaktionsgemisches bis zum Erreichen des gewünschten Restgehaltes an Epoxidsauerstoff herstellen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

...

## Beispiele

Einsatzstoffe (Edukte, E)

E1 Epoxidierter technischer Ölsäuremethylester

| | | |
|---|---|---|
| Epoxidsauerstoffgehalt (EpOZ) | : 4.95 | Gew.-% |
| Gehalt 9,10-Epoxystearinsäuremethylester | : 70 | Gew.-% |
| Verseifungszahl (VZ) | : 187.8 | |

E2 Epoxidiertes n-$C_{13/14}$-Olefingemisch

| | | |
|---|---|---|
| Epoxidsauerstoffgehalt (EpOZ) | : 6.74 | Gew.-% |
| Gehalt epoxidiertes n-$C_{13}$-Olefin | : 58 | Gew.-% |
| Gehalt epoxidiertes n-$C_{14}$-Olefin | : 40 | Gew.-% |

E3 Epoxidiertes ölsäurereiches Sonnenblumenöl

| | | |
|---|---|---|
| Epoxidsauerstoffgehalt (EpOZ) | : 4.55 | Gew.-% |
| Ölsäuregehalt vor Epoxidation | : 80 | Gew.-% |
| Verseifungszahl (VZ) | : 183.0 | |
| Iodzahl (IZ) | : 2.1 | |
| Säurezahl (SZ) | : 3.4 | |

E4 Epoxidiertes Sojaöl

| | | |
|---|---|---|
| Epoxidsauerstoffgehalt (EpOZ) | : 6.78 | Gew.-% |
| Verseifungszahl (VZ) | : 181.8 | |
| Iodzahl (IZ) | : 3.4 | |
| Säurezahl (SZ) | : 0.4 | |

E5 1,2-Epoxyoctadecan

| | | |
|---|---|---|
| Epoxidsauerstoffgehalt (EpOZ) | : 5.42 | Gew.-% |

...

Tetrasubstituierte Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze (A)

A1 Tetrabutylphosphoniumiodid

M = 386, Fa.Aldrich

A2 Tetrabutylphosphoniumbromid

M = 339, Fa.Aldrich

A3 Dimethyldistearylammoniumchlorid

M = 588, Dehyquart$^{R)}$ DAM, Fa.Henkel

...

Umlagerung von Epoxiden:

Beispiel 1 - 5:

**Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung von epoxidiertem Ölsäuremethylester.** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 500 g (1.55 Mol) epoxidierter Ölsäuremethylester (E1) vorgelegt und mit 1 bis 5 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) eines Tetraalkylammonium- oder -phosphoniumsalzes (A1, A2, A3) und gegebenenfalls mit 1 bis 5 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum t = 165 bis 585 min und bei einer Temperatur T = 180 bis 200°C unter Stickstoff gerührt. Durch Destillation im Vakuum (0.04 bis 0.02 mbar, 200°C Sumpftemperatur) wurde als Umlagerungsprodukt ein Gemisch aus 9- und 10-Ketostearinsäuremethyester als gelber kristalliner Feststoff sowie ein Destillationsrückstand gewonnen, der den Umesterungskatalysator enthielt. Die Kenndaten der Produkte befinden sich in Tab.1.

Beispiel 6:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Als Katalysator wurde der Destillationsrückstand (112.8 g) aus Beispiel 1 eingesetzt. Kenndaten des Produktes befinden sich in Tab.1.

...

Beispiel 7:

**Umlagerung von epoxidierten n-Olefinen.** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 500 g (2.1) Mol einer epoxidierten Mischung aus n-Olefinen (E2) vorgelegt und mit 2 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Tetrabutylphosphoniumbromid (A1) und 1 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff 420 min bei 180°C gerührt. Nach Abkühlen und zweimaligem Waschen mit je 250 ml 30°C warmen Wassers wurde die organische Phase im Vakuum (0.04 bis 0.02 mbar, Sumpftemperatur 80 bis 130°C) abdestilliert. Das Umlagerungsprodukt wurde als hellgelbe, blanke Flüssigkeit erhalten. Kenndaten des Produktes befinden sich in Tab.1.

Beispiel 8 - 10:

**Partielle Umlagerung von epoxidierten Fettsäureglycerinestern.** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 1000 g (2.81 Mol) eines epoxidierten Fettsäureglycerinesters (E3, E4) vorgelegt und mit 0.64 bis 1.2 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) eines Tetraalkylammonium- oder -phosphoniumsalzes (A1, A3) und gegebenenfalls 2.3 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff über einen Zeitraum von t = 270 bis 540 min bei einer Temperatur von T = 200°C gerührt. Nach Abkühlen und viermaligem Waschen mit 60°C heißem Wasser und Trocknen des Produktes im Vakuum (0.02 mbar, 90°C) wurden die partiellen Umlagerungsprodukte als braune Feststoffe erhalten. Kenndaten der Produkte befinden sich in Tab.1.

...

Beispiel 11:

**Umlagerung von 1.2-Epoxyoctadecan.** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 1000 g (3.4 Mol) 1.2-Epoxyoctadecan (E5) vorgelegt und mit 1 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Dimethyldistearylammoniumchlorid (A3) und 2 Mol-% (bezogen auf das Epoxid) Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff 510 min bei 200°C gerührt. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum (0.08 bis 0.1 mbar, Sumpftemperatur 136 bis 153°C) wurde das Umlagerungsprodukt als farbloser Feststoff erhalten. Kenndaten des Produktes befinden sich in Tab.1.

Tab.1: Kenndaten der Umlagerungsprodukte

| Bsp. | E | A | A | NaI | T | t | Ausb. | COZ | OHZ | VZ | SZ | EpOZ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mol-% | Mol-% | °C | min | % | | | | | Gew.-% |
| 1 | E1 | A1 | 5.0 | - | 180 | 165 | 76.9 | 62 | 32 | 189 | 0.6 | 0.1 |
| 2 | E1 | A1 | 1.0 | - | 180 | 585 | 79.5 | 68 | 33 | 188 | 1.0 | 0.1 |
| 3 | E1 | A2 | 1.0 | 5.0 | 180 | 195 | 77.7 | 62 | 27 | 185 | 1.2 | 0.1 |
| 4 | E1 | A2 | 1.0 | 1.0 | 210 | 420 | 78.1 | 57 | 33 | 188 | 0.6 | 0.1 |
| 5 | E1 | A3 | 1.1 | 4.3 | 180 | 585 | 72.9 | 66 | 19 | 188 | 1.2 | 0.3 |
| 6 | E1 | | | - | 180 | 240 | 78.6 | 63 | 28 | 184 | 1.3 | 0.1 |
| 7 | E2 | A2 | 2.0 | 1.0 | 180 | 420 | 97.0 | 98 | 23 | 3 | 0.2 | 0 |
| 8 | E3 | A1 | 1.0 | - | 200 | 480 | 94.0 | 29 | | 185 | 0.4 | 2.1 |
| 9 | E3 | A3 | 1.2 | 2.3 | 200 | 270 | 94.4 | 31 | | 182 | 0.5 | 1.9 |
| 10 | E4 | A1 | 0.64 | - | 200 | 540 | 96.0 | 21 | | 184 | 0.6 | 3.2 |
| 11 | E5 | A3 | 1.0 | 2.0 | 200 | 510 | 72.8 | 89 | | | | 0.3 |

Legende: E = Edukt
A = Tetrasubstituiertes Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz
Ausb = Ausbeute bezogen auf eingesetztes Epoxid
COZ = Carbonylzahl
OHZ = Hydroxylzahl

...

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ketonverbindungen durch Umlagerung von Epoxiden in Gegenwart von Iodidionen, dadurch gekennzeichnet, daß als Umlagerungskatalysatoren quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkaliiodiden verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide epoxidierte Monoolefine sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide epoxidierte Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder Polyolester von ungesättigten Fettsäuren sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide epoxidierte Alkenylester von gesättigten Fettsäuren sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide epoxidierte Alkenylether sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Umlagerungskatalystoren quartäre Phosphoniumiodide verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Umlagerungskatalysatoren quartäre Ammonium- oder Phosphoniumchloride oder -bromide im Gemisch mit Natriumiodid verwendet werden.

...

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalze 0.05 bis 10 Mol-% bezogen auf das Epoxid beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Alkali- oder Erdalkaliiodids 0.1 bis 8 Mol-% bezogen auf das Epoxid beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von quartärem Ammonium- oder Phosphoniumsalz zum Alkali- oder Erdalkaliiodid 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlagerung bei Temperaturen von 160 bis 230°C durchgeführt wird.

...

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00025

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

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

Int.Cl.[5] C 07 C 45/58, C 07 C 67/313, C 07 C 49/04, C 07 C 69/716

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|---|---|
| Int.Cl.[5] | C 07 C 45/00, 49/00, 69/00, 67/00 |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

| Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12] | Betr. Anspruch Nr.[13] |
|---|---|---|
| A | DE, A, 3334600 (HENKEL KGaA)<br>18. April 1985<br>siehe Ansprüche; Beispiele<br>-- | 1-3 |
| A | EP, A, 0220792 (HAMARI YAKUHIN KOGYO K.K.)<br>6. Mai 1987<br>siehe Anspruch 1; Seite 14<br>-- | 1 |
| A | Chemical Communications, Band 4, 21. Februar 1968, D. Bethell et al.: "Isomerisation of epoxides to carbonyl compounds induced by iodides in dimethyl sulphoxide", Seiten 227-229<br>siehe Seiten 227-229<br>-- | 1 |

./.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 19. März 1991 | 18. 04. 91 |
| **Internationale Recherchenbehörde** | **Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten** |
| Europäisches Patentamt | miss T. MORTENSEN |

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | Journal of the American Chemical Society, Band 90, Nr. 15, 17. Juli 1968, B. Rickborn et al.: "The lithium-salt catalyzed epoxide-carbonyl rearrangement", Seiten 4193-4194 siehe Seiten 4193-4194 | 1 |

---

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100025
SA 43296

**In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.**
**Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 05/04/91**
**Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.**

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| DE-A- 3334600 | 18-04-85 | Keine | |
| EP-A- 0220792 | 06-05-87 | JP-A- 62103036 | 13-05-87 |
| | | JP-A- 62103037 | 13-05-87 |
| | | CA-A- 1248140 | 03-01-89 |
| | | US-A- 4670607 | 02-06-87 |

EPO FORM P0473

**Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00025

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] C 07 C 45/58, C 07 C 67/313, C 07 C 49/04, C 07 C 69/716

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

| Classification System | Classification Symbols |
|---|---|
| Int.Cl.[5] | C 07 C 45/00, 49/00, 69/00, 67/00 |

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched [8]

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

| Category [10] | Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12] | Relevant to Claim No. [13] |
|---|---|---|
| A | DE, A, 3334600 (HENKEL KGaA) 18 April 1985 see claims ; Example | 1-3 |
| A | EP, A, 0220792 (HAMARI YAKUHIN KOGYO K.K.) 6 May 1987 see claims ; page 14 | 1 |
| A | Chemical Communications, Vol. 4, 21 February 1968, D. Bethell et al.: "Isomerisation of epoxides to carbonyl compounds induced by iodides in dimethyl sulphoxide", pages 227-229 see pages 227-229 | 1 |
| A | Journal of the American Chemical Society, Vol. 90, No. 15, 17 July 1968, B. Rickborn et al.: "The lithium salt catalyzed epoxide-carbonyl rearrangement", pages 4193-4194 see pages 4193-4194 | 1 |

* Special categories of cited documents: [10]

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report |
|---|---|
| 19 March 1991 (19.03.91) | 18 April 1991 (18.04.91) |
| **International Searching Authority** | **Signature of Authorized Officer** |
| European Patent Office | |

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9100025

SA 43296

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 05/04/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| DE-A- 3334600 | 18-04-85 | None | |
| EP-A- 0220792 | 06-05-87 | JP-A- 62103036 | 13-05-87 |
| | | JP-A- 62103037 | 13-05-87 |
| | | CA-A- 1248140 | 03-01-89 |
| | | US-A- 4670607 | 02-06-87 |