



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 648 014 A5

⑤ Int. Cl.: C 07 C 33/025
C 07 C 29/56

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	3379/81	㉓ Inhaber:	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
㉑ Anmeldungsdatum:	22.05.1981		
㉒ Priorität(en):	26.05.1980 JP 55-69723	㉔ Erfinder:	Ishihara, Toshinobu, Joetsu-shi/Niigata-ken (JP) Yamamoto, Akira, Joetsu-shi/Niigata-ken (JP) Taguchi, Kenichi, Joetsu-shi/Niigata-ken (JP)
㉕ Patent erteilt:	28.02.1985		
㉖ Patentschrift veröffentlicht:	28.02.1985	㉗ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren für die cis nach trans-Isomerisierung eines Alkenols.

⑤⑦ Die Erfindung stellt ein neues Verfahren für die cis nach trans-Isomerisierung eines Alkenyl-alkohols in einem sehr einfachen Prozess zur Verfügung. Das erfindungsgemässe Verfahren ist gekennzeichnet durch die Erwärmung des cis-Isomeren auf eine Temperatur von beispielsweise 150 bis 200°C in der Gegenwart von Selenmetall, vorzugsweise in einer Pulverform, und meist mittels Rühren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren für die Isomerisierung eines cis-Isomeren eines ethylenisch ungesättigten, aliphatischen Alkohols dargestellt durch die allgemeine Formel I



worin m und n je eine ganze Zahl von 1 bis einschliesslich 10 bedeuten, in das trans-Isomere, dadurch gekennzeichnet, dass das cis-Isomere in der Gegenwart von Selenmetall erwärmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Selenmetall in einer Pulverform ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Selenmetalls im Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-% ist, basierend auf der Menge des cis-Isomeren.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Erwärmung im Bereich von 150°C bis 200°C ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren für die Isomerisierung einer cis-Alkohol-Verbindung in eine entsprechende trans-Alkenol-Verbindung.

In den vergangenen Jahren wurde ein vielversprechendes Verfahren für die Vertilgung von schädlichen Insekten vorgeschlagen, wie etwa jenen, welche zu Lepidoptera gehören, z.B. Schmetterlinge und Motten, unter Verwendung einer sogenannten Sexualpheromonverbindung, welche ausgeschrieben wird von einem Geschlecht und welche sehr stark die Insekten der gleichen Art und des anderen Geschlechtes anzieht, sogar in einer extrem niedrigen Konzentration. Viele der Sexualpheromonverbindungen von Lepidoptera haben eine chemische Struktur, worin eine oder zwei ethylenische Doppelbindungen umfasst werden in einem geradkettigen Molekül. Die meisten dieser Verbindungen sind die cis-Isomere in der geometrischen Isomerie relativ zu den Doppelbindungen, aber einige der Sexualpheromonverbindungen sind ein Gemisch der cis- und der trans-Isomere.

Zum Beispiel ist die Sexualpheromonverbindung von *Nasihimeshinkuiga* (orientalische Fruchtmotte) ein Gemisch der cis- und der trans-Isomeren von 9-Dodecenylnacetat in einem Verhältnis von 93:7. Ferner ist die Sexualpheromonverbindung von *Tsuzurimonhamaki* ein 1:1 Gemisch der cis- und trans-11-Tetradecenylnacetate.

Gewöhnlich gibt es keine speziellen Probleme bei der synthetischen Herstellung der cis-Isomeren der weiter oben beschriebenen Art, weil die katalytische partielle Hydrierung einer acetylenischen ungesättigten Verbindung das cis-Isomere der entsprechenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in einer viel grösseren Ausbeute ergibt als das trans-Isomere. Wenn ein Gemisch der cis- und der trans-Isomeren einer ethylenisch ungesättigten Verbindung gewünscht ist, ist jedoch kein industriell vorteilhaftes Verfahren bekannt, ein solches Gemisch zu erhalten mit einem gewünschten Verhältnis zwischen dem trans-Isomeren und dem cis-Isomeren, weil der Gehalt des trans-Isomeren im Gemisch nur selten 2 bis 5% überschreiten kann, sogar unter den bevorzugtesten Bedingungen für die Bildung des trans-Isomeren. Wenn ein höherer Gehalt des trans-Isomeren gewünscht ist, relativ zum cis-Isomeren, ist es daher eine übliche Praxis, dass das trans-Isomere separat synthetisiert wird und mit dem cis-Isomeren in einem gewünschten Anteil vermischt wird, obschon ein solches Verfahren industriell nicht praktikabel ist, weil kein vorteilhaftes Verfahren bekannt ist für die alleinige Synthese des trans-Isomeren.

Demgemäss war es seit langem wünschenswert, ein industriell vorteilhaftes Verfahren zu entwickeln, mit welchem relativ leicht erhältliche cis-Isomere in die entsprechenden trans-Isomere mittels einem einfachen Verfahren isomerisiert werden.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein neues und einziges Verfahren für die Isomerisierung eines cis-Isomeren von einer ethylenisch ungesättigten organischen Verbindung in das entsprechende trans-Isomere zur Verfügung zu stellen. Im speziellen bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Isomerisierung eines cis-Isomeren von einem ethylenisch ungesättigten, aliphatischen Alkohol oder cis-Alkenol in das entsprechende trans-Isomere des Alkenols.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das cis-Isomere eines Alkenylalkohols, dargestellt durch die allgemeine Formel I



worin m und n je eine ganze Zahl von 1 bis einschliesslich 10 bedeuten, in der Gegenwart von Selenmetall erwärmt wird.

Von den Alkenyl-Alkohol-Verbindungen, von denen die cis-Isomeren der erfindungsgemässen Behandlung ausgesetzt werden, und welche der obigen allgemeinen Formel I entsprechen, seien zum Beispiel 3-Hexenol, 3-Butenol, 3-Octenol, 6-Nonenol und ähnliches genannt. Die cis-Isomeren dieser Alkenylalkohole werden lediglich in der Gegenwart von Selenmetall erwärmt, welches vorzugsweise in einer Pulverform verwendet wird. Die Menge an Selenmetall, welches zum cis-Isomeren des Alkenylalkohols hinzugegeben wird, ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem cis-Isomeren des Alkenylalkohols.

Die Temperatur, bei welcher das Ausgangs-cis-Isomere in der Gegenwart von Selenmetall erwärmt wird, sollte genügend hoch sein, um eine genügend hohe Geschwindigkeit der Isomerisationsreaktion zu gewährleisten, und gewöhnlich wird die Reaktion ausgeführt bei einer Temperatur im Bereich von 150°C bis 200°C. Die Überführung des cis-Isomeren in das trans-Isomere mittels der Isomerisierung nimmt solange zu wie die Reaktionszeit ausgedehnt wird. Entsprechend ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung nicht nur anwendbar auf ein reines cis-Isomere, sondern auch auf ein Gemisch aus cis-Isomer und trans-Isomer, um ein cis/trans-Gemisch zu erhalten, welches einen angereicherten Gehalt an trans-Isomer aufweist. Ferner kann das Verhältnis des trans-Isomeren zum cis-Isomeren uneingeschränkt kontrolliert werden mittels Auswahl der Reaktionstemperatur und Dauer der Reaktion, so dass ein grosser, praktischer Vorteil erzielt wird mittels dem erfindungsgemässen Verfahren.

Im folgenden werden Beispiele aufgeführt, welche das erfindungsgemässe Verfahren in weiteren Details illustrieren.

Beispiel 1

In ein Reaktionsgefäss mit einer Kapazität von 500 ml wurden 200 g 3-Octen-1-ol, wovon der Gehalt des cis- und des trans-Isomeren 98% bzw. 2% betrug, und 1 g Selenmetall gegeben und das Gemisch wurde bei einer Temperatur von 180°C gerührt und periodisch wurden kleine Proben herausgenommen, welche analysiert wurden betreffend dem Gehalt an cis- und trans-Isomeren. Die erhaltenen Resultate werden im folgenden gezeigt.

Reaktionszeit, Minuten	Gehalt an cis-Isomer, %	Gehalt an trans-Isomer, %	Verhältnis von trans-Isomer zu cis-Isomer
0	98	2	0.02
30	81	19	0.23
50	64	36	0.56
70	54	46	0.85
90	36	64	1.78

Beispiel 2

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in obigem Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass das 3-Octen-1-ol ersetzt wurde durch 6-Nonen-1-ol, bei welchem das Verhältnis des trans-Isomeren zum cis-Isomeren 0,02 betrug. Nach 60 Minuten der Reaktion, ausgeführt unter Erwärmung, war das Verhältnis des trans-Isomeren zum cis-Isomeren auf 2,33 angestiegen.

10