

(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  
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/004447 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 29/50,  
45/34, 51/25, C07B 41/00 // C07C 35/205, 49/413

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06411

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Juni 2002 (12.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 31 522.8 2. Juli 2001 (02.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHNLE, Adolf [DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE). JOST, Carsten [DE/DE]; Bebelstrasse 14a, 45770 Marl

(DE). SHELDON, Roger Arthur [GB/NL]; Regentesse-  
laan 13, NL-2281 VA Rijswijk (NL). CHATEL, Sandrine  
M. M. [FR/NL]; Albert Sweitzerlaan 21, NL-2641 ZV  
Pijnacker (NL). ARENDS, Isabella W.C.E. [DE/NL];  
Singravenstraat 43, NL-2548 SL's Gravenhage (NL).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;  
INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT,  
PATENTE-MARKEN, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl  
(DE).

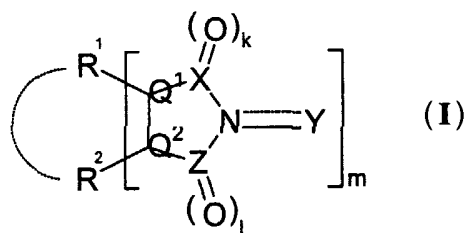
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SATURATED ALCOHOLS, KETONES, ALDEHYDES AND CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GESÄTTIGTER ALKOHOLE, KETONE, ALDEHYDE UND CARBONSÄUREN



(57) Abstract: The invention relates to a method for catalytically oxidizing unsaturated hydrocarbons to form oxidation products, and to the production of saturated alcohols, ketones, aldehydes or carboxylic acids by subsequently hydrogenating the oxidation product. A compound of formula (I) is used as a catalyst during oxidizing in which: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, an aliphatic or aromatic alkoxy radical, carboxyl radical, alkoxy-carbonyl radical or hydrocarbon radical, each having 1 to 20 carbon atoms, SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>, OH, F, Cl, Br, I and/or NO<sub>2</sub>, whereby R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signify identical or different radicals or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> can be coupled to one another via a covalent bond, with Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> = the same or different, C, CH, N; X, Z = C, S or CH<sub>2</sub>; Y = O or OH;

k = 0, 1 or 2; l = 0, 1 or 2; m = 1 to 100 in the presence of a radical initiator. Peroxy compounds or azo compounds can be used as radical initiators. Preferred substrates are cyclic aliphatic or aromatic compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu Oxidationsprodukten und die Herstellung von gesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden bzw. Carbonsäuren durch anschließende Hydrierung des Oxidationsproduktes, wobei als Katalysator bei der Oxidation eine Verbindung der Formel I (I) mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>, OH, F, Cl, Br, I und/oder NO<sub>2</sub>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können, mit Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> = gleich oder ungleich, C, CH, N, X, Z = C, S oder CH<sub>2</sub>, Y = O oder OH, k = 0, 1 oder 2, l = 0, 1 oder 2, m = 1 bis 100 unter Anwesenheit eines Radikalstarters eingesetzt wird. Als Radikalstarter können Peroxyverbindungen oder Azoverbindungen verwendet werden. Bevorzugte Substrate sind zyklische aliphatische oder aromatische Verbindungen.

WO 03/004447 A2



OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

## Verfahren zur Herstellung gesättigter Alkohole, Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden bzw. Carbonsäuren durch katalytische Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe und anschliessender Hydrierung der Oxidationsprodukte.

Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine wichtige Reaktion in der industriellen organischen Chemie. Für diese Oxidationen können Verbindungen wie  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{HNO}_3$  als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Diese weisen aber einerseits den Nachteil eines relativ hohen Preises auf, andererseits bringt ihre Verwendung unerwünschte Nebenprodukte mit sich, die zu Entsorgungsproblemen und ökologischer Belastung führen können.

Bevorzugt werden deshalb Oxidationsmittel auf der Basis von Peroxiden oder  $\text{N}_2\text{O}$  verwendet. Das preiswerteste Oxidationsmittel stellt aber molekularer Sauerstoff, entweder in reiner Form oder als Luftsauerstoff, dar. Sauerstoff für sich allein genommen ist allerdings für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zumeist nicht geeignet, da die Reaktivität des  $\text{O}_2$ -Moleküls, das in der energetisch günstigen Triplett-Form vorliegt, nicht ausreichend ist.

Durch den Einsatz von Redoxmetallkatalysatoren ist es möglich, molekularen Sauerstoff für die Oxidation von organischen Verbindungen zu nutzen. Eine ganze Reihe industrieller Verfahren basieren auf der metallkatalysierten Autoxidation von Kohlenwasserstoffen. So erfolgt z. B. die Oxidation von Cyclohexan mit  $\text{O}_2$  zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon unter Verwendung von Mangan- oder Kobaltsalzen („Industrielle Organische Chemie“ 1994, 260, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim). Diese industriellen Verfahren basieren auf einem Radikalkettenmechanismus. Das Diradikal Sauerstoff reagiert dabei mit einem Kohlenwasserstoffradikal unter Bildung eines Peroxyradikals und anschliessender Kettenfortpflanzung durch Abstraktion eines H-Atoms an einem weiteren Kohlenwasserstoff. Neben Metallsalzen können aber auch organische Moleküle als Radikalstarter fungieren.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, dass die Selektivität mit steigendem Umsatz sehr stark sinkt und deshalb die Verfahren auf niedrigem Umsatzniveau gefahren werden müssen. So wird beispielweise die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol / Cyclohexanon bei einem

Umsatz von 10 bis 12 % durchgeführt, damit die Selektivität 80 bis 85 % beträgt („Industrielle Organische Chemie“ 1994, 261, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim). In einem weiteren wichtigen industriellen Autoxidationsprozess, der Cumol-Oxidation zu Cumolhydroperoxid, beträgt der Umsatz ca. 30 % bei einer Cumolhydroperoxid-Selektivität von ca. 90 %  
5 („Industrielle Organische Chemie“ 1994, 383, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim).

Eine Alternative zu Metallkatalysatoren stellt die Verwendung von Katalysatorsystemen wie z. B. N-Hydroxyphthalimid (NHPI) dar. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den vorgestellten Verfahren trotz der hohen Menge an Katalysator (bis zu äquimolaren  
10 Verhältnissen gegenüber dem Substrat) nicht befriedigend (*J. Mol. Catalysis A.* 1997, 117, 123 – 137). US 5 030 739 beschreibt die Verwendung von N-Hydroxydicarbonsäureimiden zur allylischen Oxidation von Isoprenderivaten zu den entsprechenden Acroleinverbindungen.

Im allgemeinen werden Mengen an Katalysator von mindestens 10 mol% im Verhältnis zum  
15 Substrat eingesetzt, wobei höhere Mengen an Katalysator zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden (*J. Org. Chem.* 1995, 60, 3934-3935).

Eine Weiterentwicklung des Systems stellt die Verwendung von Co-Katalysatoren dar. Als Co-Katalysatoren können Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze, Enzyme oder  
20 starke Brønsted-Säuren verwendet werden. So zeigten Ishii et al., dass NHPI in Verbindung mit Metallsalzen als Co-Katalysator Vorteile gegenüber der Oxidation mit NHPI aber ohne Metallsalz aufweisen können (z. B. EP 0878234, EP 0864555, EP 0878458, EP 0858835, JP 11180913, *J. Mol. Catalysis A.* 1997, 117, 123 – 137). Nachteilig an diesem System ist aber, neben dem unerwünschten Schwermetallgehalt auch hier die hohe Menge an verwendetem  
25 NHPI. Um eine zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten, müssen mindestens 10 mol% an Katalysator verwendet werden. Weiterhin nachteilig ist, dass die eingesetzten Redoxmetalle teilweise weitergehende Reaktionen der Produkte katalysieren und so die Selektivität der Reaktion vermindern.

30 Es sind auch Verfahren bekannt geworden, die nur einen Katalysator ohne Co-Katalysator verwenden. Diese sind jedoch auf die Oxidation von besonders aktivierten Substraten wie Ether, Ester oder Isoprenderivate beschränkt.

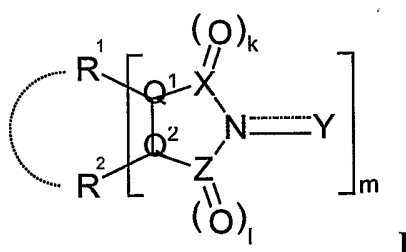
Eine weitere Verfahrensvariante stellt die Verwendung von NHPI in Verbindung mit Alkoholen oder Aldehyden dar (Chem. Commun. 1999, 727 – 728, Tetrahedron Letters 1999, 40, 2165 – 2168, Chem. Commun. 1997, 447 – 448). Nachteilig an diesen Verfahren ist die Bildung von Koppelprodukten und das verwendete hohe Katalysator-Substrat-Verhältnis (10 mol%).

In DE 19723890 wird ein Oxidationssystem, bestehend aus einem organischen Katalysator (3-Amino-NHPI) und dem Redoxenzym Laccase, für die Herstellung aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde und Ketone beschrieben. Auch hier ist die eingesetzte Menge an Katalysator sehr hoch. Zudem weist dieses Verfahren durch die Verwendung eines Enzyms ein kompliziertes Reaktionssystem mit einem biologisch notwendigen Puffersystem auf, das die breite Anwendbarkeit dieses Systems einschränkt. Eine Verwendung von NHPI zur Oxidation von Olefinen, verbunden mit anschliessender Hydrierung, ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden.

15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Oxidation in gesättigte Alkohole, Aldehyde oder Ketone selektiv zu überführen. Hierzu sollten insbesondere keine Schwermetallsalze wie z. B. Kobaltacetat verwendet werden.

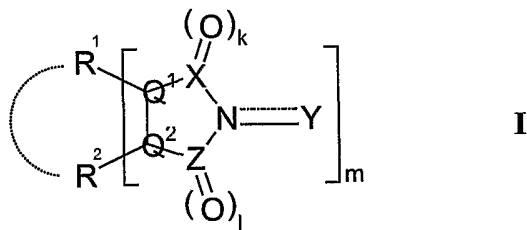
Überraschenderweise wurde gefunden, dass Verbindungen des Typs



zur allylischen Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können und dass eine anschliessende Hydrierung des Oxidationsproduktes ausreicht, um die Anzahl der bei der Oxidation gebildeten Isomere zu reduzieren und somit mit hoher Selektivität gesättigte mit Sauerstoff funktionalisierte Produkte hergestellt werden können.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von gesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren, wobei als Ausgangsverbindung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt wird, der mit einem sauerstoffhaltigen Gas unter Verwendung eines Katalysators und Anwesenheit eines Radikalstarters zu einem Oxidationsprodukt oxidiert wird, und als Katalysator eine Verbindung der Formel I



mit  $R^1, R^2 = H$ , aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $SO_3H, NH_2, OH, F, Cl, Br, I$  und/oder  $NO_2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder  $R^1$  und  $R^2$  über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können,

$Q^1, Q^2 =$  gleich oder ungleich, C, CH oder N,  
 $X, Z =$  C, S oder  $CH_2$ ,  
 $Y =$  O oder OH,  
 $k = 0, 1$  oder 2,  
 $l = 0, 1$  oder 2 und  
 $m = 1$  bis 100

eingesetzt wird,

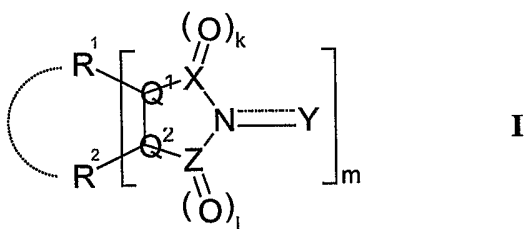
dadurch gekennzeichnet,

dass die Oxidationsprodukte durch eine anschließende Hydrierung reduziert werden und gesättigte Alkohole, Ketone, Aldehyde und/oder Carbonsäuren gebildet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass auch ohne Co-Katalysator, Schwermetalle oder starke Säuren mittels Oxidation ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, Aldehyden und Ketonen umgesetzt werden können. Ein weiterer Vorteil der Kombination von Oxidation mit dem oben genannte Katalysator und anschließender

Hydrierung des Oxidationsprodukt liegt darin, dass die Anzahl der bei der Oxidation gebildeten Isomeren reduziert wird und somit mit hoher Selektivität gesättigte mit Sauerstoff funktionalisierte Produkte erhalten werden können. Dies ist erst durch die erfindungsgemäße Kombination von Oxidation und Hydrierung möglich. Bei Oxidationen gemäß dem Stand der Technik ohne anschließende Hydrierung wird ein Isomeren-Gemisch erhalten, welches nur mühsam aufbereitet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von gesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren zeichnet sich dadurch aus, dass als Ausgangsverbindung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt wird, der mit einem sauerstoffhaltigen Gas unter Verwendung eines Katalysators und Anwesenheit eines Radikalstarters zunächst oxidiert wird, und als Katalysator eine Verbindung der Formel I



mit  $R^1, R^2 = H$ , aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $SO_3H, NH_2, OH, F, Cl, Br, I$  und/oder  $NO_2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder  $R^1$  und  $R^2$  über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können,

$Q^1, Q^2 =$  gleich oder ungleich, C, CH oder N,

X, Z = C, S oder  $CH_2$ ,

Y = O oder OH,

k = 0, 1 oder 2,

l = 0, 1 oder 2 und

m = 1 bis 100

eingesetzt wird,

und die Oxidationsprodukte durch eine anschließende Hydrierung reduziert werden, wodurch gesättigte Alkohole, Ketone, Aldehyde und/oder Carbonsäuren gebildet werden.

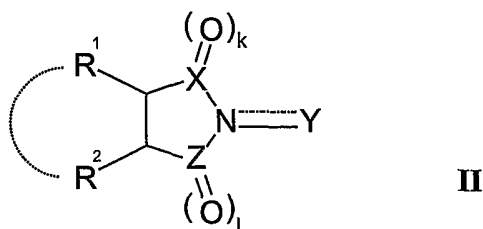
Beispiele für Verbindungen der Formel I sind N-Hydroxyphthalimid, 4-Amino-N-Hydroxyphthalimid, 3-Amino-N-Hydroxyphthalimid, Tetrabromo-N-Hydroxyphthalimid, Tetrachloro-N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxyhetimid, N-Hydroxyhimimid, N-Hydroxytrimellitimid, N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid, N,N'-Dihydroxy-  
 5 pyromellitsäureimid, N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'tetracarbonsäureimid, N-Hydroxymaleimid, N-Hydroxy-Pyridin-2,3-dicarbonsäureimid, N-Hydroxysuccinimid, N-Hydroxyweinsäureimid, N-Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarbonsäureimid, exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid, N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid, N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-  
 10 Salz oder N-Hydroxy-o-benzoldisulfonimide, Hydantoin und Derivate von Hydantoinen sowie N-Hydroxysaccharin.

Im erfindungsgemässen Verfahren werden keine Metallverbindungen oder Enzyme als Co-Katalysator verwendet. Das Verfahren kann in Masse durchgeführt werden, bevorzugt wird das  
 15 Verfahren aber in organischen Lösungsmitteln unter Abwesenheit von starken Säuren durchgeführt, die Verwendung einer wässrigen Lösung, deren pH-Wert sich im schwach sauren bis basischen Bereich bewegen kann, ist ebenfalls möglich.

Die Oxidation wird vorzugsweise so durchgeführt, dass das molare Verhältnis des Katalysators  
 20 zu dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff, also den gesättigten und/oder ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen, von  $10^{-8}$  bis 1, bevorzugt von  $10^{-7}$  bis 0,5, ganz besonders bevorzugt von  $10^{-6}$  bis 0,2 und in einer speziellen Ausführungsform von  $10^{-3}$  bis 0,1 beträgt.

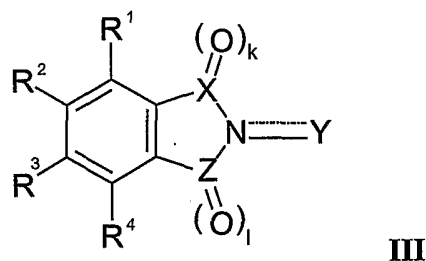
In speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens können auch Derivate  
 25 bzw. Spezialfälle von Verbindungen der Formel I eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Katalysatoren der Formel II, d. h. Verbindungen gemäss Formel I mit  $Q = C$  und  $m = 1$  eingesetzt,



wobei  $R^1$ ,  $R^2$ , X, Y, Z, k und l die für Verbindungen der Formel I definierten Bedeutungen haben.

- 5 Ganz besonders bevorzugt werden Katalysatoren der Formel **III**



- mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4 = H$ , aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $SO_3H$ ,  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$  und/oder  $NO_2$ , wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen können,

X, Z = C, S und/oder  $CH_2$ ,

Y = O oder OH,

k = 0, 1 oder 2 und

l = 0, 1 oder 2, wobei k und l nicht gleichzeitig den Wert 0 einnehmen dürfen eingesetzt.

15

Die erfindungsgemäße Oxidation erfolgt vorzugsweise in der Flüssigphase bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C. Dabei kann sowohl ein Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch als auch die zu oxidierende Verbindung selbst als Lösemittel verwendet werden.

20

Die zu oxidierenden Verbindungen gehören in der Regel zu der Gruppe der Kohlenwasserstoffe. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens können eine Vielzahl ungesättigter organischer Verbindungen wie lineare und verzweigte Alkene, Diene und Triene mit einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 25 sowie substituierte und unsubstituierte Cycloalkene,

substituierte und unsubstituierte zyklische Diene sowie substituierte und unsubstituierte Triene mit einer Ringzahl von 5 bis 25 oxidiert und anschliessend hydriert werden, wobei in hoher Selektivität die entsprechenden Alkohole, Ketone, Aldehyde und/oder Carbonsäuren entstehen. Selbstverständlich können die zu oxidierenden Verbindungen auch Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel in der Kette bzw. dem Ring enthalten. Insbesondere kann das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung zur Oxidation zyklischer Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexen, Cyclohexadien, substituierten ungesättigten C<sub>6</sub>-Zyklen, Cyclohepten, Cycloheptadien, substituierten ungesättigten C<sub>7</sub>-Zyklen, Cycloocten, Cyclooctadien, substituierten ungesättigten C<sub>8</sub>-Zyklen, Cyclononen, Cyclononadien, substituierten ungesättigten C<sub>9</sub>-Zyklen, Cyclodecen, Cyclodecadien, substituierten ungesättigten C<sub>10</sub>-Zyklen, Cycloundecen, Cycloundecadien, substituierten ungesättigten C<sub>11</sub>-Zyklen, Cyclododecen, Cyclododecadien, Cyclododecatrien, substituierten ungesättigten C<sub>12</sub>-Zyklen, Cyclopentadecen, Cyclopentadecadien, Cyclopentadecatrien, substituierten ungesättigten C<sub>15</sub>-Zyklen, Trivinylcyclohexan oder Trivinylcyclohexen eingesetzt werden.

15

Durch die erfindungsgemäße allylische Oxidation einer der vorgenannten Verbindungen entsteht ein ein Gemisch mehrerer Verbindungen. So zeigt die Analyse der Oxidationsprodukte mittels der Gaschromatographie eine Vielzahl von Verbindungen. Die Anzahl der Verbindungen sowie die Verbindungen selbst sind allerdings nicht erfindungswesentlich, da die Oxidationsprodukte nur Zwischenprodukte bei der Herstellung der Alkohole, Ketone, Aldehyde bzw. Carbonsäuren darstellen. Die Oxidationsprodukte werden einer Hydrierung zugeführt. Das Hydrierungsprodukt weist überraschenderweise mit hoher Selektivität weniger Verbindungen auf als vor der Hydrierung.

Das Reaktionsgemisch kann auch einen Radikalstarter, der entweder selbst ein Radikal darstellt oder unter Bildung von Radikalen zerfällt, wie eine Peroxyverbindung oder eine Azoverbindung enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Cumolhydroperoxid, Cyclohexylbenzolhydroperoxid, Cyclododecylbenzolhydroperoxid, Ethylbenzolhydroperoxid, 1,4-Di(2-neodecanoyl-peroxyisopropyl)benzol, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Cumylperoxyneodecanoat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dimyristylperoxydicarbonat, Dicytylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-

30

Amylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxypivalat, tert.-Butylperoxypivalat, Diisononanoyleperoxid, Didecanoyleperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisononanoat, 2,2'-Di-tert.-Butylperoxybutan, Di-tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-Butyleperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan, Dibenzoylperoxid, 1,4-Di-tert.-butyleperoxycyclohexan, tert.-Butylperoxyethylhexylcarbonat, 1,1-Di-tert.-butyleperoxycyclohexan, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), Cyclohexylhydroperoxid. Selbstverständlich können auch intermediär gebildete Peroxide und insbesondere Azoverbindungen als Radikalstarter verwendet werden.

10

Bevorzugt wird ein Radikalstarter, der ein an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom enthält, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ein Radikalstarter, der sich vom Endprodukt ableitet und mindestens ein an ein oder tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom enthält, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Azoinitiatoren.

15 Der Radikalstarter wird entweder separat zugegeben oder wie oben erwähnt während der Reaktion intermediär erzeugt. Der Radikalstarter kann auch, wenn das Reaktionsgefäß nicht absolut gereinigt werden kann, in geringen Mengen aus vorausgegangenen Reaktionen noch im Reaktionsgefäß vorhanden sein.

20 Die Konzentration des Radikalstarters im erfindungsgemässen Verfahren ist zu Beginn der Reaktion häufig geringer als die Konzentration des Katalysators. Es ist jedoch zu beachten, dass im Verlauf der Reaktion eine intermediäre Bildung von Radikalstarter erfolgen kann, so dass sich die Konzentration von Radikal startenden Verbindungen im Verlauf der Reaktion erhöhen kann.

25

Die gebildeten Oxidationsprodukte können prinzipiell als solche isoliert werden, erfindungsgemäss ist die direkte anschliessende Hydrierung die Regel. Diese erfolgt entweder in demselben Reaktionsgefäss oder sie erfolgt als zweite Stufe in einem separaten Reaktionsbehälter.

30

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl batchweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung eines sauerstoffhaltigen Gases als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Der Anteil des Sauerstoffs in dem Gas kann zwischen 5 bis 100 Vol-% betragen. Bevorzugt wird Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Es ist in jedem Fall auf eine innige Vermischung der flüssigen und  
5 der gasförmigen Phase zu achten. Dies kann z. B. in Rührkesseln durch eine entsprechende Rührgeschwindigkeit oder durch Einbauten und in Rohrreaktoren mit Packungselementen sowie mit Blasensäulen erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl unter Atmosphärendruck als auch unter  
10 erhöhtem Druck bis zu 100 bar durchgeführt werden. Bevorzugt wird ein Druck von 1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt wird ein Druck von 1 bar bis 20 bar.

Die Hydrierung wird mit Wasserstoff z. B. in entsprechenden Reaktionsbehältern unter erhöhtem Druck bis zu 100bar, bevorzugt bis zu 50 bar, ganz besonders bevorzugt bis zu 20  
15 bar und in einer speziellen Ausführungsform bis zu 10 bar unter Verwendung geeigneter Katalysatoren wie z. B. dem sog. Ru/C-Katalysator (Engelhard Corp., 101 Wood Av., Iselin, N.J. 08830-0770) ausgeführt. Zur Hydrierung kann es vorteilhaft sein, den Oxidationskatalysators vor der Hydrierung von den Oxidationsprodukten abzutrennen. Das Abtrennen kann auf verschiedene Weise erfolgen, wie z. B. durch Einsatz einer Membran oder  
20 durch Zugabe eines Lösemittels, in dem der Katalysator unlöslich ist und anschließende Phasentrennung. Derartige Lösemittel sind beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Selbstverständlich kann nicht nur der genannte Hydrierkatalysator, sondern es kann eine Vielzahl marktgängiger, für diesen Zweck angebotener Katalysatoren verwendet werden. Bevorzugt wird der Ru/C-Katalysator der Fa. Engelhard verwendet.  
25 Bezogen auf das Substrat werden davon  $10^{-5}$  bis  $10^2$  mol %, besonders bevorzugt von  $10^{-3}$  bis 20 mol % und ganz besonders bevorzugt von  $10^{-2}$  bis 10 mol % eingesetzt. Die Hydrierung wird bei einer Temperatur von 0 bis 500 °C durchgeführt, bevorzugt sind Temperaturen von 20 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt sind Temperaturen von 40 bis 200 °C.

30

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne die Erfindung auf diese Verfahren zu beschränken.

Abkürzungen:

PhCN = Benzonitril

NHPI = N-Hydroxyphthalimid

V-65 = 2,2'-Azobis (2,4-dimethylvaleronitril)

5 V-70 = 2,2'-Azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

DCP = Dibenzoylperoxid

CDT = Cyclododecatrien

**Beispiel 1 (erfindungsgemäss)**

10 2 mmol CDT, 5 ml Aceton, 8 mol % NHPI, 1 mol % V-70 werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50 °C 5 Stunden lang gerührt. Dabei wird unter 1 bar Druck Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Nach erfolgter Hydrierung unter Verwendung von 5 mol % des Katalysators Ru/C in einem Laborautoklaven bei 10 bar Druck und einer Temperatur von 100 °C werden bei einem Umsatz von 15 % CDT in einer

15 Selektivität von 98 % Cyclododecanon und Cyclododecanol etwa im Verhältnis 1 : 1 erhalten.

**Beispiel 2 (erfindungsgemäss)**

2 mmol CDT, 5 ml PhCN, 4 mol % NHPI, 1 mol % V-65 werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 70 °C 24 Stunden lang gerührt. Dabei

20 wird unter 1 bar Druck Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Nach erfolgter Hydrierung mit 5 mol % Katalysator Ru/C bei 100 °C in einem Laborautoklaven bei 15 bar Druck werden bei einem Umsatz von 55 % CDT in einer Selektivität von 81 % Cyclododecanon und Cyclododecanol etwa im Verhältnis 1:1 erhalten.

**25 Beispiel 3 (erfindungsgemäss, in Masse)**

2 mmol CDT, 4 ml CDT (als Lösemittel), 2 mol % NHPI, 1 mol % DBP werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50 °C 6 Stunden lang gerührt. Dabei wird unter 1 bar Druck Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Nach erfolgter Hydrierung mit 5 mol % Katalysator Ru/C bei 100 °C in einem Laborautoklaven bei 8 bar

30 Druck werden bei einem Umsatz von 22 % CDT (insgesamt, d. h. einschliesslich CDT als Lösemittel) in einer Selektivität von 79 % Cyclododecanon und Cyclododecanol etwa im Verhältnis 1 : 1 erhalten.

**Beispiel 4 ( nicht erfindungsgemäss, ohne NHPI)**

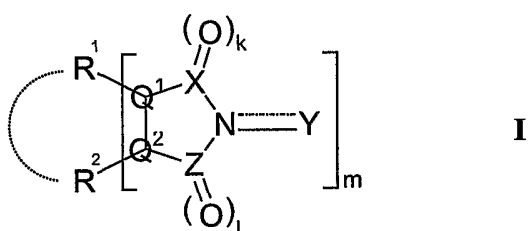
2 mmol CDT, 5 ml Aceton und 1 mol % V-70 werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50 °C 5 Stunden lang gerührt. Dabei wird unter 1 bar Druck Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Nach erfolgter Hydrierung mit 5 mol %  
5 Katalysator Ru/C bei 100 °C in einem Laborautoklaven bei 8 bar Druck werden bei einem Umsatz von 4 % CDT in einer Selektivität von 12 % ein Cyclododecanon-/Cyclododecanol-Gemisch 1 : 1 erhalten.

**Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäss, mit Kobaltkatalysator)**

10 2 mmol CDT, 5 ml PhCN, 4 mol % NHPI und 4 mol % Co(II)-Acetat werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 70 °C 24 Stunden lang gerührt. Dabei wird unter 1 bar Druck Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Nach erfolgter Hydrierung mit 5 mol % Katalysator Ru/C bei 100 °C in einem Laborautoklaven bei 8 bar Druck werden bei einem Umsatz von 67 % CDT in einer Selektivität von 6 % ein  
15 Cyclododecanon-/Cyclododecanol-Gemisch erhalten.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von gesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Carbonsäuren, wobei als Ausgangsverbindung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt wird, der mit einem sauerstoffhaltigen Gas unter Verwendung eines Katalysators und bei Anwesenheit eines Radikalstarters zunächst oxidiert wird, und als Katalysator eine Verbindung der Formel I



10

mit  $R^1, R^2 = H$ , aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $SO_3H, NH_2, OH, F, Cl, Br, I$  und/oder  $NO_2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder  $R^1$  und  $R^2$  über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können,

15

$Q^1, Q^2 =$  gleich oder ungleich, C, CH oder N,

X, Z = C, S oder  $CH_2$ ,

Y = O oder OH,

k = 0, 1 oder 2,

20

l = 0, 1 oder 2 und

m = 1 bis 100

eingesetzt wird,

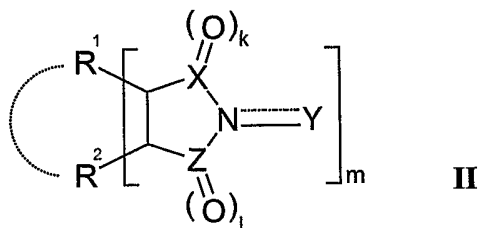
dadurch gekennzeichnet,

dass die Oxidationsprodukte durch eine anschliessende Hydrierung reduziert werden und gesättigte Alkohole, Ketone, Aldehyde und/oder Ketone gebildet werden.

25

2. Verfahren gemäss Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator eine Verbindung der Formel **II**



5 mit  $R^1$ ,  $R^2$  = H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  und/oder  $\text{NO}_2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder  $R^1$  und  $R^2$  über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können,

10  $\text{X}, \text{Z} = \text{C}, \text{S}$  oder  $\text{CH}_2$ ,

$\text{Y} = \text{O}$  oder  $\text{OH}$ ,

$k = 0, 1$  oder  $2$ ,

$l = 0, 1$  oder  $2$  und

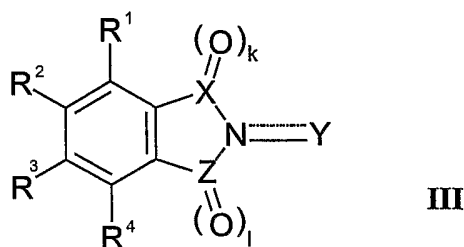
$m = 1$  bis  $3$  eingesetzt wird.

15

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator eine Verbindung der Formel **III**



20

mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  = H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>, OH, F, Cl, Br, I und/oder NO<sub>2</sub>, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen können,

X, Z = C, S oder CH<sub>2</sub>,

Y = O oder OH,

5 k = 0, 1 oder 2 und

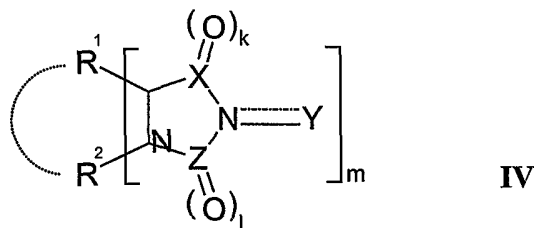
l = 0, 1 oder 2

eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass ein Hydantoinderivat der Formel IV



IV

15 mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>, OH, F, Cl, Br, I und/oder NO<sub>2</sub>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können,

X, Z = C, S oder CH<sub>2</sub>,

20 Y = O oder OH,

k = 0, 1 oder 2,

l = 0, 1 oder 2 und

m = 1 bis 3 als Katalysator eingesetzt wird.

25 5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als ungesättigter Kohlenwasserstoff ein lineares oder verzweigtes Alken, Alkin, Dien oder Trien mit einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 25 eingesetzt wird.

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als ungesättigter Kohlenwasserstoff ein zyklisches Alken, Dien oder Trien mit 5 bis 25 Ringatomen eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren gemäß Anspruch 6  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als zu oxidierender zyklischer Kohlenwasserstoff zumindest eine Verbindung  
ausgewählt aus Cyclohexen, Cyclohexadien, substituierten ungesättigten C<sub>6</sub>-Zyklen,  
10 Cyclohepten, Cycloheptadien, substituierten ungesättigten C<sub>7</sub>-Zyklen, , Cycloocten,  
Cyclooctadien, substituierten ungesättigten C<sub>8</sub>-Zyklen, Cyclononen, Cyclononadien,  
substituierten ungesättigten C<sub>9</sub>-Zyklen, Cyclodecen, Cyclodecadien, substituierten  
ungesättigten C<sub>10</sub>-Zyklen, Cycloundecen, Cycloundecadien, substituierten ungesättigten  
C<sub>11</sub>-Zyklen, Cyclododecen, Cyclododecadien, Cyclododecatrien, substituierten  
15 ungesättigten C<sub>12</sub>-Zyklen, Cyclopentadecen, Cyclopentadecadien, Cyclopentadecatrien,  
substituierten ungesättigten C<sub>15</sub>-Zyklen, Trivinylcyclohexan oder Trivinylcyclohexen  
eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Radikalstarter eine Peroxyverbindung oder Azoverbindung eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die katalytische Oxidation bei einer Temperatur von 0 bis 500 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Oxidationsmittel ein Gas, welches 5 bis 100 Vol.-% Sauerstoff aufweist,  
30 verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die katalytische Oxidation unter einem Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt wird.