



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **225 736**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 01 03289**

(22) A bejelentés napja: **2001. 08. 10.**

(40) A közzététel napja: **2004. 12. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2007. 07. 30.**

(51) Int. Cl.: **C07C 29/03** (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

C07C 45/27 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 51/285 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

(30) Elsőbbségi adatok:

00-244277 **2000. 08. 11.** **JP**

00-328816 **2000. 10. 27.** **JP**

00-328812 **2000. 10. 27.** **JP**

00-337152 **2000. 11. 06.** **JP**

00-337151 **2000. 11. 06.** **JP**

00337150 **2000. 11. 06.** **JP**

(73) Jogosult:

Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka (JP)

(74) Képviseelő:

**dr. Vallyonné T. Elvira, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest**

(72) Feltalálók:

Hagiya, Koji, Osaka (JP);

Takano, Naoyuki, Osaka (JP);

Kurihara, Akio, Osaka (JP)

(54)

Eljárás karbonil- vagy hidroxivegyületek előállítására

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás hidroxidadduktum-vegyületek előállítására olefinvegyület olefines kettős kötésének addíciós reakciójával, ami abban áll, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal reagáltatnak katalizátorként az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazásával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely
(ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
(ii) a IIIb, IVb, Vb vagy VIb csoport valamelyik elemét tartalmazza, oxigén kizárásával.

A találmány tárgya továbbá eljárás karbonilvegyületek előállítására egy olefinvegyület olefines kettős köté-

sének az oxidatív hasításával, ami abban áll, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal reagáltatnak katalizátorként az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazásával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely
(ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
(ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoport valamelyik elemét tartalmazza.

A találmány tárgya továbbá a találmány szerinti eljárásokban alkalmazott oxidációs katalizátorkészítmények.

HU 225 736 B1

A találmány tárgya oxidációs katalizátor, valamint annak alkalmazása az olefines kettős kötés oxidatív hasításával kapott karbonilvegyületek, vagy addíciós reakciójával kapott hidroxiadduktumok előállítására.

A JP-A-2000-86574 számú japán szabadalmi dokumentum szerint ismert egy módszer adipinsav előállítására ciklohexén vizes hidrogén-peroxiddal végzett reakciójával nátrium-volfrámát és trioktil-metil-ammónium-szulfát jelenlétében (lásd a JP-A 2000-86574 számú szabadalmi dokumentumot); valamint a JP-B 6-84324 számú szabadalmi dokumentum szerint ismert egy módszer aldehid előállítására olefin hidrogén-peroxiddal végzett oxidációjával, foszfort vagy germániumot tartalmazó heteropolisav alkalmazásával. Az ezen eljárások útján kapott, célzott termékek hozama azonban az ipari szintű kivitelezés szempontjából nem mindig kielégítő.

A következőkben a találmányt röviden összefoglaljuk.

A jelenlegi találmány szerint karbonilvegyületek és hidroxiadduktum-vegyületek kaphatók egy könnyen hozzáférhető oxidációs katalizátor felhasználásával, amely a kívánt vegyületeket szelektíven, magasabb hozammal eredményezi.

Mindezek alapján a találmány az alábbiakra vonatkozik:

1. eljárás egy hidroxiadduktum-vegyület előállítására egy olefinvegyület olefines kettős kötésének addíciós reakciójával, ami abban áll, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal reagáltatunk katalizátorként az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazásával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és (ii) a IIIb, IVb, Vb vagy VIb csoport valamelyik elemét tartalmazza, oxigén kizárásával;

2. eljárás egy karbonilvegyület előállítására egy olefinvegyület olefines kettős kötésének az oxidatív hasításával, ami abban áll, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal reagáltatunk katalizátorként az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazásával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és (ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoport valamelyik elemét tartalmazza;

3. oxidációs katalizátorkészítmény, amelyet úgy nyerünk, hogy vizes hidrogén-peroxidot

- volfrám- vagy molibdén-fémvegyület – amely (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és (ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoportba tartozó elemet tartalmaz,

egyikével reagáltatunk, azzal a megkötéssel, hogy a volfrám-fémvegyület a volfrám-karbidtól eltérő;

4. oxidációs katalizátorkészítmény, amelyet úgy nyerünk, hogy vizes hidrogén-peroxidot

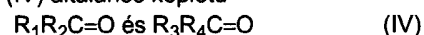
- volfrám,

b) molibdén, vagy

- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület – amely (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és (ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoportba tartozó elemet tartalmaz,

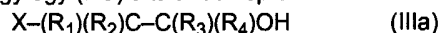
5 közül legalább az egyikkel reagáltatunk, amely összetétel egy szerves oldószert tartalmaz, és vízmentes magnézium-szulfát alkalmazásával dehidratálunk;

10 5. eljárás a (IV) általános képletű



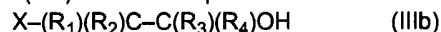
karbonilvegyületek előállítására, ahol R_1 , R_2 , R_3 és R_4 szubsztituensek azonosak vagy különbözőek, és jelentésük hidrogénatom vagy egy szerves maradék, ami

15 abban áll, hogy egy (IIIa) általános képletű



hidroxiadduktum-vegyületet – amelyben X jelentése hidroperoxicsoport, és az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek jelentése a fentiekben megadott – lebontási reakciónak vetjük alá;

20 6. eljárás a (IIIb) általános képletű



25 hidroxiadduktum-vegyületek előállítására, ahol X jelentése hidroxilcsoport, és az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy szerves maradék; ez az eljárás abban áll, hogy egy (IIIa) általános képletű hidroxiadduktum-vegyületet – amelyben X jelentése hidroperoxicsoport, és az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek jelentése a fenti – redukálószerrel reagáltatunk;

30 7. a (VI) általános képletű hidroxiadduktum-vegyületek, ahol R' jelentése alkil-, aril- vagy aralkilcsoport; valamint

8. az (1) képletű hidroxiadduktum-vegyület.

35 Legelőbb leírjuk az eljárást egy karbonilvegyület és egy hidroxiadduktum-vegyület közül legalább az egyiknek az előállítására egy olefinvegyület olefines kettős kötésének az oxidációs hasításával vagy addíciós reakciójával.

40 Az eljárást például úgy hajtjuk végre, hogy az olefinvegyületet és a fémet vagy fémvegyületet, amelyet katalizátorként alkalmazunk, hidrogén-peroxiddal reagáltatjuk. Eljárhatunk úgy is, hogy a fémet vagy fémvegyületet vizes hidrogén-peroxiddal reagáltatva katalizátor-összetételt alakítunk ki, és ezt követően reagáltatjuk az olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal az így kapott katalizátor-összetétel jelenlétében. Ennek alapján az előállítási eljárás úgy kivitelezhető, hogy a hidrogén-peroxidot a fémmel vagy fémvegyülettel reagáltatjuk, és az olefinvegyületet egyidejűleg azonos reaktorban hidrogén-peroxiddal vagy a katalizátorkészítmény jelenlétében reagáltatjuk.

Az alábbiakban ismertetjük a fémet, illetve a fémvegyületet.

55 A volfrám-fémvegyületre példa a volfrám és a IIIb csoport valamilyen eleméből összetevődő fémvegyület, például a volfrám-borid, vagy ehhez hasonló vegyületek. A volfrámot és egy IVb csoport egyik elemét tartalmazó volfrám-fémvegyületre példa a volfrám-karbid, volfrám-szilicid és ezekhez hasonlók. A volfrámot és az

Vb csoport valamilyen elemét tartalmazó volfrám-fémvegyületre példa a volfrám-nitrid vagy volfrám-foszfid. A volfrámot és a VIb csoport valamely elemét tartalmazó volfrám-fémvegyület például – oxigén kizárásával – a volfrám-szulfid és ezekhez hasonló vegyületek. Ebben a vonatkozásban előnyös a volfrám, volfrám-borid, volfrám-karbid és a volfrám-szulfid.

A molibdént és egy IIIb csoportba tartozó elemet tartalmazó molibdén-fémvegyületre példa a molibdén-borid. A molibdén és egy IVb csoportba tartozó elemet tartalmazó molibdén-fémvegyület például a molibdén-karbid és a molibdén-szilicid. Molibdént és egy Vb csoportba tartozó elemet tartalmazó molibdén-fémvegyület például a molibdén-nitrid, molibdén-foszfid és hasonlók. A molibdént és egy VIb csoportba tartozó elemet tartalmazó molibdén-fémvegyület – oxigén kizárásával – például a molibdén-szulfid.

Ebben a vonatkozásban előnyös a molibdén és a molibdén-borid.

A találmányban a fémvegyületek bármely formája alkalmazható. Előnyösebb, ha az anyag kisméretű szemcsékből áll. A találmány szerinti gyártási eljárásban katalitikus mennyiségű fém vagy fémvegyület alkalmazható. Általánosan alkalmazott mennyiség például az olefinvegyület 1 móljára számított 0,001–0,95 mol mennyiség.

A hidrogén-peroxidot általában vizes oldat alakjában használjuk. A hidrogén-peroxid szerves oldószerekkel készített oldata is alkalmazható. A hidrogén-peroxid vizes oldatban vagy szerves oldószeres oldatban bármilyen koncentrációban alkalmazható, előnyösen 1–60 tömeg%-os koncentrációban alkalmazzuk. Így például a kereskedelmi forgalomból beszerezhető vizes hidrogén-peroxid bármilyen módosítás nélkül felhasználható, vagy – szükség esetén – az oldat koncentrációja hígítással, töményítéssel vagy hasonló eljárásokkal beállítható.

A szerves oldószerekben oldott hidrogén-peroxid-oldatot például úgy állíthatjuk elő, hogy egy vizes hidrogén-peroxid-oldatot szerves oldószerekkel extrahálunk, vagy a vizes oldatból desztillálás útján vizet távolítunk el, előnyösen megfelelő szerves oldószerek jelenlétében, amely a vízzel azeotrop képzésére alkalmas. Ilyen szerves oldószerek például az éter típusú oldószerek, így a dietil-éter, metil-(terc-butil)-éter, tetrahydrofuran (THF) és ezekhez hasonló oldószerek; észteres típusú oldószerek, például az etil-acetát; alkohol típusú oldószerek, így a metanol, etanol, terc-butanol; valamint alkil-nitril-oldószerek, amilyen például az acetónitril és a propionitril. A szerves oldószerek bármilyen mennyiségben alkalmazhatók, általában azonban az olefinvegyület 1 tömegrészére vonatkoztatva 100 tömegrész-nél többet nem használunk. Előnyösen alkalmazható szerves oldószerek valamilyen inert oldószerek, például terc-butanol vagy a metil-(terc-butil)-éter.

Az alkalmazható hidrogén-peroxid mennyisége általában nem kevesebb, mint 1 mol az olefinvegyület 1 mólnyi mennyiségére vonatkoztatva. Az alkalmazható hidrogén-peroxid mennyiségének nincsen konkrét felső határa, előnyös mennyisége azonban nem több,

mint az olefinvegyület egy móljára vonatkoztatva 50 mol. Előnyös mennyiségét az olefinvegyület és az abból leszármaztatott, kívánt termékek szerint kell megszabni.

5 A találmány szerinti oxidációs katalizátorkészítmény úgy állítható elő, hogy vizes hidrogén-peroxidot – amint fentebb leírtuk – legalább egy fémmel vagy fémvegyülettel reagáltatva katalizátorkészítményt állítunk elő homogén oldat vagy szuszpenzió alakjában. Mindkettő használható. A hidrogén-peroxid mennyisége a fém vagy a fémvegyület egy móljára számítva előnyösen 5 mol vagy több. Amint fentebb közöltük, a szerves oldószert tartalmazó katalizátor-összetétel előállítására a fentebb leírt szerves oldószerek alkalmazhatók. A katalizátorkészítmény szükség esetén felhasználás előtt dehidratálható. Víztmentesítő szerekként például vízmentes magnézium-szulfátot, vízmentes nátrium-szulfátot, vízmentes bórsavat, polifoszforsavat vagy foszfor-pentoxidot alkalmazhatunk.

20 A fém vagy fémvegyület hidrogén-peroxiddal végbemenő reakciója bármely hőmérsékleten, előnyösen azonban –10 °C–100 °C hőmérséklet-tartományban hajtható végre.

25 A találmány szerinti gyártási eljárás során a karbonilvegyület és a hidroxidduktum-vegyület egy olefinvegyület olefines kettős kötésének oxidatív hasításával és addíciós reakciójával nyerhető.

30 Az olefines kettős kötés oxidációs hasítása során keletkező karbonilvegyület – amelyet adott esetben még további oxidáció követ – például keton, aldehid és karboxilsav; a hidroxidduktum-vegyület például diol- vagy β-hidroxi-hidroperoxid-vegyület.

Olefinvegyületként az (I) általános képletű



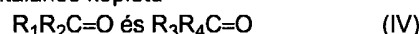
35 olefinvegyületek alkalmazhatók, amelyekben az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek azonosak vagy különbözőek, és jelentésük hidrogénatom vagy egy szerves maradék, és két geminális csoport vagy R₁, R₂, R₃ és R₄ közül két olyan csoport, amelyek *szin*-helyzetben vannak, egy kétértékű szerves maradékot alkothatnak, azzal a megkötéssel, hogy az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek egy időben nem jelenthetnek hidrogénatomot.

45 A gyártható karbonilvegyületek közé tartoznak a (II) általános képletű vegyületek,



amelyekben R_a jelentése R₁ és R_b jelentése R₂ vagy R_a jelentése R₃ és R_b jelentése R₄, vagy R_b jelentése hidroxilcsoport.

50 A (II) általános képletű karbonilvegyületek közé tartoznak a (IV) általános képletű



karbonilvegyületek, amelyekben az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek jelentése a fentiekben megadott.

55 Az előállítható (III) általános képletű hidroxidduktum-vegyületek



képletében X jelentése hidroxil-peroxi-csoport.

60 Az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituens csoportokat az alábbiakban ismertetjük.

A szerves maradékra példaként említhetjük az alkil-, alkoxi-, aril-, aril-oxi-, aralkil- és aralkil-oxi-csoportokat; valamint az alkil-karbonil-, aril-karbonil-, aralkil-karbonil-, alkoxi-karbonil-, aril-oxi-karbonil-, aralkil-oxi-karbonil-, karboxil- és karbonilcsoportokat, amelyek mindegyike szubsztituálva lehet.

A kétértékű szerves maradékon olyan csoportot értünk, amelyet a fentebb leírt csoportok alkotnak. Jellemző példák: az alkilén-, oxa-alkilén-, arilén-, oxa-arilén-, aralkilén-, oxa-aralkilén-, alkilén-karbonil-, arilén-karbonil-, aralkilén-karbonil-, alkilén-oxi-karbonil-, arilén-oxi-karbonil-, aralkilén-oxi-karbonil-csoportok, valamint ezekhez hasonló csoportok, amelyek mindegyike szubsztituálva lehet.

Előnyös szerves maradékok: az alkil-, aril-, aralkil-, alkil-karbonil-, aril-karbonil-, aralkil-karbonil-, alkoxi-karbonil-, aralkil-oxi-karbonil-, aril-oxi-karbonil-, karboxil- és karbonilcsoportok, amelyek mindegyike szubsztituálva lehet; és a megfelelő kétértékű szerves maradékok, amelyek szubsztituálva lehetnek.

Az alkil-, alkoxi-, aralkil-, aralkil-oxi-, alkil-karbonil-, aralkil-karbonil-, alkoxi-karbonil- és aralkil-oxi-karbonil-csoportok közé tartoznak 1–20 szénatomos, lineáris vagy elágazó, vagy ciklusos alkilcsoportok, így például a metil-, etil-, n-propil- és izopropilcsoport; továbbá az n-butil-, izobutil-, szek-butil-, terc-butil-, n-pentil-, n-hexil-, n-heptil-, n-oktil-, n-nonil-, n-decil-, ciklopropil-, 2,2-dimetil-ciklopropil-, ciklopentil-, ciklohexil- és mentilcsoport.

Az aril-, aril-oxi-, aralkil-, aralkil-oxi-, aril-karbonil-, aralkil-karbonil-, aril-oxi-karbonil- és aralkil-oxi-karbonil-csoportok közé tartozik például a fenilcsoport és a naftilcsoport.

Az aralkilcsoport olyan egység, amely egy arilcsoportból és valamelyik fentebb leírt alkilcsoportból áll.

Az alkil-karbonil-, aril-karbonil-, aralkil-karbonil-, alkoxi-karbonil-, aril-oxi-karbonil-, aralkil-oxi-karbonil-csoportok olyan csoportokat jelentenek, amelyek alkil-, aril-, aralkil-, alkoxi-, aril-oxi- és aralkil-oxi-csoportot, valamint egy karbonilcsoportot tartalmaznak.

A szubsztituálható alkilcsoportok példái közé tartozik egy olyan alkilcsoport, amely a fentebb leírt alkoxi-, aril-oxi- vagy aralkil-oxi-csoporttal, vagy halogénatommal, alkil-karbonil-, aril-karbonil-, alkoxi-karbonil-, aril-oxi-karbonil-, aralkil-oxi-karbonil-, karboxil- vagy karbonilcsoporttal szubsztituálva lehet.

Az alkoxi-, alkoxi-karbonil-, alkil-karbonil-csoportok alkilegységei hasonlóképpen szubsztituáltak lehetnek, mint a fentebb leírt alkilcsoportok.

A halogénatomok példái a fluoratom, klóratom és a brómatom.

Szubsztituált alkilcsoportok jellegzetes példái a klór-metil-, fluor-metil-, trifluor-metil-, metoxi-metil-, etoxi-metil-, metoxi-etil-, valamint a karbometoxi-metil-csoport.

Az aril-, aril-oxi-, aralkil-, aralkil-oxi-, aril-karbonil-, aralkil-karbonil-, aril-oxi-karbonil- és aralkil-oxi-karbonil-csoportok arilegységei alkil-, aril-, alkoxi-, aralkil-, aril-oxi- vagy aralkil-oxi-csoporttal, vagy halogénatommal szubsztituálva lehetnek, amint fentebb ezt megjegeztük.

Szubsztituálható arilcsoportok különleges példái közé tartoznak a fenil-, naftil-, 2-metil-fenil-, 4-klór-fenil-, 4-metil-fenil-, 4-metoxi-fenil-, 3-fenoxi-fenil-csoport és ezekhez hasonlóak.

5 A szubsztituálható aril-oxi-csoport különleges példái: a fenoxi-, 2-metil-fenoxi-, 4-klór-fenoxi-, 4-metil-fenoxi-, 4-metoxi-fenoxi-, valamint a 3-fenoxi-fenoxi-csoport.

10 A szubsztituálható aralkilcsoport specifikus példái: a benzil-, 4-klór-benzil-, 4-metil-benzil-, 4-metoxi-benzil-, 3-fenoxi-benzil-, a 2,3,5,6-tetrafluor-benzil-csoport, valamint a 2,3,5,6-tetrafluor-4-metil-benzil-csoport, 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-benzil-csoport, valamint a 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-metil-benzil-csoport és ezekhez hasonlóak.

15 Az alkil-karbonil-, aril-karbonil- és aralkil-karbonil-csoportok példái: a metil-karbonil-, etil-karbonil-, fenil-karbonil-, benzil-karbonil- és hasonló csoportok.

20 Az alkoxi-karbonil-, aril-oxi-karbonil- és aralkil-oxi-karbonil-csoportok közé tartozik például a metoxi-karbonil-, etoxi-karbonil-, fenoxi-karbonil- és benzil-oxi-karbonil-csoport.

25 Az egyenes, elágazó vagy ciklusos alkoxicssoportok – amelyek 1–20 szénatomot tartalmaznak – példái közé tartozik a metoxi-, etoxi-, n-propoxi-, izopropoxi-, n-butoxi-, izobutoxi-, szek-butoxi-, terc-butoxi-, n-pentil-oxi-, n-decil-oxi-, ciklopentil-oxi-, ciklohexil-oxi-csoport, valamint a mentil-oxi-csoport.

30 A szubsztituálható alkoxicssoportok közé tartoznak például: a klór-metoxi-, fluor-metoxi-, trifluor-metoxi-, metoxi-metoxi-, etoxi-metoxi-, metoxi-etoxi- és ezekhez hasonló csoportok.

35 A szubsztituálható aralkil-oxi-csoportok különleges példái közé tartozik: a benzil-oxi-, 4-klór-benzil-oxi-, 4-metil-benzil-oxi-, 4-metoxi-benzil-oxi-, 3-fenoxi-benzil-oxi-, 2,3,5,6-tetrafluor-benzil-oxi-, 2,3,5,6-tetrafluor-4-metil-benzil-oxi-, 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-benzil-oxi-csoport, valamint a 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-metil-benzil-oxi-csoport és hasonló csoportok.

40 Az (I) általános képletű olefinek közül – ahol az R_1 -től R_4 -ig terjedő csoportok közül három hidrogénatomot jelent, és amelyeket „monoszubsztituált olefinek”-nek is neveznek – az 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-undecén, sztirol, 1,7-oktadién és allil-benzil-éter említhető meg példaképpen. További példák arra az olefinvegyületre, amelyet „diszubsztituált terminális olefin”-nek hívnak: a 2-metil-propén, 2-metil-4,4-dimetil-1-propén, 2-etil-1-butén, 2-metil-1-pentén, α -metil-sztirol, α -fenil-sztirol, metilén-ciklobután, metilén-ciklopentán, metilén-ciklohexán, β -pinén, kamfén, 1,3,3-trimetil-2-metil-indolin és α -metilén- γ -butirolakton.

50 Olyan (I) általános képletű olefinvegyület, ahol az R_1 -től R_4 -ig terjedő csoport közül két csoport hidrogénatomot jelent – amelyeket „diszubsztituált belső olefinek”-nek is hívnak –, például a ciklopentén, ciklohexén, cikloheptén, ciklooktén, 3-metil-ciklopentén, 4-metil-ciklopentén, 3-klór-ciklopentén, 3-metil-ciklohexén, 4-metil-ciklohexén, 3,4-dimetil-ciklohexén, 3,5-dimetil-ciklohexén, 3,4,5-trimetil-ciklohexén, 2-hexén, 3-hexén, 5-dodecén, norbornén, fenantrén, 1,2,3,4-tetrahid-

roftálsavanhidrid, dicyklopentadién, indén, 3,3-dimetil-2-(1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, valamint a 3,3-dimetil-2-(1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-etil-észter.

Olyan (I) általános képletű olefinvegyületekre – ahol az R₁-től R₄-ig terjedő csoportok egyikének a jelentése hidrogénatom, és amelyeket „triszubsztituált olefinnek”-nek is neveznek – példákat szolgáltatnak a következő csoportok: 2-metil-2-pentén, 3-metil-2-pentén, 3-etil-2-pentén, 2-metil-2-hexén, 3-metil-2-hexén, 2-metil-1-fenil-propén, 2-fenil-2-bután, 1-metil-ciklopentén, 1,3-dimetil-ciklopentén, 1,4-dimetil-ciklopentén, 1,5-dimetil-ciklopentén, 1,3,5-trimetil-ciklopentén, 1,3,4-trimetil-ciklopentén, 1,4,5-trimetil-ciklopentén, 1,3,4,5-tetrametil-ciklopentén, 1-metil-ciklohexén, 1,3-dimetil-ciklohexén, 1,4-dimetil-ciklohexén, 1,5-dimetil-ciklohexén, 1,3,5-trimetil-ciklohexén, 1,3,4-trimetil-ciklohexén, 1,4,5-trimetil-ciklohexén, 1,3,4,5-tetrametil-ciklohexén, izoforon, 2-karén, 3-karén, β-pinén, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-etil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-izopropil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(terc-butil)-észter, 3,3,2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-ciklohexil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-mentil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-benzil-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(4-klór-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metil-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-metil-benzil)-észter és 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrahidro-4-metoxi-metil-benzil)-észter; valamint 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-(3-fenoxi-benzil)-észter.

Olyan (I) általános képletű olefinvegyületekhez, ahol az R₁-től R₄-ig terjedő csoportok hidrogénatomot nem jelentenek, és amelyeket „tetraszubsztituált olefinnek”-nek is hívnak, tartoznak például: a 2,3-dimetil-2-bután, 1,2-dimetil-ciklopentén, 1,2-dimetil-ciklohexén, 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahidronaftalin, 1-izopropilidén-2-karboxi-3-metil-ciklopentén, ciklohexilidén-ciklohexán, tetrafenil-etilén, 2,3-dimetil-4-metoxi-indén, 2,3-di(4-acetoxi-fenil)-2-bután és a pulegon.

Az olefinvegyület és hidrogén-peroxid reakcióját általában 0–200 °C hőmérséklet-tartományban hajtjuk végre, és a reakció-hőmérsékletet előnyösen az alább részletezett módon szabályozzuk az olefinvegyület és a kívánt reakciótermékek figyelembevételével. Az olefinvegyület és a hidrogén-peroxid oxidációját általában 0–200 °C hőmérsékleten vezetjük, és a reakció-hőmérsékletet előnyösen az olefinvegyületre és a reakció-kívánt termékeire való tekintettel állítjuk be.

Így például a (IV) általános képletű karbonilvegyületek, amelyekben az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek jelentése szerves maradék, túlnyomó részben keletkező termékeként állíthatók elő úgy, hogy az (I) képletű olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal előnyösen szerves oldószer és dehidratálószer jelenlétében 30–100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk úgy, hogy a hidrogén-peroxid mennyisége előnyösen 2–10 mol az olefinvegyület 1 móljára vonatkoztatva.

Olyan (IV) általános képletű karbonilvegyületek – ahol az R₁-től R₄-ig terjedő csoportoknak legalább az egyike hidrogénatom – túlnyomó termékként állíthatók elő úgy, hogy az (I) általános képletű olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal előnyösen valamilyen szerves oldószer és dehidratálószer jelenlétében 30–65 °C hőmérsékleten reagáltatjuk, aminek során a hidrogén-peroxid mennyisége az olefinvegyület 1 móljára vonatkoztatva előnyösen 2–10 mol.

Olyan (II) általános képletű karbonilvegyületek, amelyekben R_b jelentése hidroxilcsoport, főtermékként állíthatók elő úgy, hogy egy (I) általános képletű olefinvegyületet – amelyben az R₁-től R₄-ig terjedő csoportoknak legalább az egyike hidrogénatomot jelent – vizet hidrogén-peroxiddal előnyösen 65–100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk, aminek során a hidrogén-peroxid mennyisége az olefinvegyület 1 móljára vonatkoztatva előnyösen 4 mol vagy ennél több.

A találmány szerinti eljárás bórvegyület, így bórsavanhidrid jelenlétében is kivitelezhető. E célra alkalmas bórvegyületek például a bórsavanhidrid, metabórsav, ortobórsav, a metabórsav alkálifémsói, a metabórsav alkáliföldfémsói, az ortobórsav alkálifémsói és az ortobórsav alkáliföldfémsói. Egy ilyen vegyületnek bármilyen mennyisége alkalmazható, azonban általában 1 mol olefinvegyületre számítva legfeljebb 1 mólt alkalmazunk.

A X-(R₁)(R₂)C-C(R₃)(R₄)OH (IIIb) általános képletű hidroxidadduktum-vegyület – amelyben X jelentése hidroxilcsoport, és az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek jelentése a fenti, főtermékként állíthatók elő úgy, hogy az (I) általános képletű olefin vizet hidrogén-peroxid-oldattal 0–65 °C hőmérsékleten reagáltatjuk, aminek során a vizes hidrogén-peroxidot az olefinvegyület 1 móljához képest előnyösen 1-2 mol mennyiségben alkalmazzuk.

A (III) általános képletű β-hidroxi-hidroperoxid-vegyület, amelyben X jelentése hidroperoxicsoport, főtermékként előnyösen állítható elő 0–45 °C hőmérséklet-tartományban szerves oldószer és dehidratálószer jelenlétében, aminek során a hidrogén-peroxid az olefinvegyület 1 móljára számítva előnyösen 2–10 mol mennyiségben van jelen.

A dehidratálószer előnyösen például vízmentes magnézium-szulfát vagy nátrium-szulfát lehet. A használható dehidratálószer mennyisége konkrétan nem korlátozott; előnyösen a dehidratálószer olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a kristályvizet – amely egy vizes hidrogén-peroxid-oldatban jelen lehet – abszorbeálni képes.

A következőkben az (I) általános képletű olefinvegyületeket részletezzük.

Az olefinvegyületek példái közé tartoznak a monoszubsztituált olefinek, például az 1-hexén vagy diszubsztituált belső olefinek, így a ciklohexén; az olefinben lévő szén-szén kettős kötést oxidációval hasítva egy aldehidet és egy karboxilsavat kapunk.

Az olefinvegyületekre további példákat szolgáltatnak a diszubsztituált terminális olefinek, így például a metilén-ciklohexén és azzal rokon anyagok. Az olefinvegyületben lévő szén-szén kettős kötést oxidációval hasítva ketont kapunk. Az olefinvegyületek még további példái közé tartoznak a triszubsztituált olefinek, így a 2-metil-2-pentén és ehhez hasonló vegyületek, amelyek a reakció során a szén-szén kettős kötés oxidációs hasítása útján egy ketont, egy aldehidet és egy karboxilsavat eredményeznek. Ezen túlmenően az olefinvegyületek példái közé tartoznak a tetraszubsztituált olefinek is, így a 2,3-dimetil-2-butén, amely az oxidáció útján ketont eredményez.

A reakció előrehaladását a szokásos elemzőmódszerekkel, azaz gázkromatográfia, nagy teljesítményű folyadékkromatográfia, vékonyréteg-kromatográfia, NMR-színkép és IR-színkép alapján ellenőrizhetjük.

A reakció befejeződése után a kívánt vegyület úgy különíthető el, hogy a reakcióelegyet, ahogyan megkaptuk, vagy a maradék hidrogén-peroxidnak valamilyen redukálószerrel (például nátrium-szulfittal) végzett elbontása után töményítjük, kristályosítjuk vagy más hasonló folyamatnak vetjük alá. Ezen túlmenően azonban az így kapott vegyületek elkülöníthetők úgy is, hogy szükség esetén vizet és/vagy vizet nem elegendő szerves oldószert adunk a reakcióelegyhez, majd kirázzuk, és ezt követően a kapott szerves fázist bepároljuk. Az elkülönített szerves vegyület például a desztillálás és/vagy oszlopkromatográfia útján tovább tisztítható.

A vízzel nem elegendő szerves oldószerek közé tartoznak az aromás szénhidrogén-oldószerek, így a toluol és a xilol, halogénezett szénhidrogének, például a diklór-metán, kloroform és klór-benzol; éter típusú oldószerek, például a dietil-éter, metil-(terc-butil)-éter és tetrahidrofurán (THF); valamint az észter típusú oldószerek, például az etil-acetát. Ezeknek az oldószereknek az alkalmazható mennyisége konkrétan nem korlátozott.

A kívánt vegyületnek kristályosítás útján végzett elkülönítése szűréssel lehetőséget ad arra, hogy a reakcióelegy extrakciójából eredő, elkülönített vizes réteg – amely a jelen lévő, a reakció során alkalmazott katalizátorkészítményt tartalmazza, és amelyet regenerált katalizátorkészítményként ismételtelen felhasználhatunk közvetlenül vagy bizonyos kezeléseknek, például töményítésnek alávetve – egy következő, találmány szerinti reakcióban ismét katalizátor szerepét töltsse be.

Az így előállított karboxilsav a reakcióelegyben tovább dekarboxilezhető, és így egy olyan karboxilsavat kapunk, amely eggyel kevesebb szénatomot tartalmaz, így például az izoforon esetében.

Továbbá ha szerves vegyületként optikai izomereket alkalmazunk, akkor az aszimmetrikus szénatom helyzete szerint optikailag aktív terméket kaphatunk.

A jelenlegi eljárással kapott (III) általános képletű β -hidroxihidroperoxid tovább derivatizálható, és így egy (IV) képletű karbonilvegyülethez jutunk, ahol az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy szerves maradékot jelentenek. A reakciófolyamat abban áll, hogy egy $X-(R_1)(R_2)C-C(R_3)(R_4)OH$ (IIIa) általános képletű hidroxidadduktum-vegyületet – amelyben X jelentése hidroxidcsoport, és az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek jelentése a fenti – lebontunk.

Ezt a lebontási reakciót úgy végezzük, hogy a hidroxidadduktum-vegyületet érintkezésbe hozzuk egy katalizátorral, amelyet olyan fémvegyületek közül választunk, amelyek az Va, VIII, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb vagy lantanidcsoportba tartozó elemet tartalmaznak; vagy a reakciót hevítéssel végezzük.

Az Va csoport valamilyen elemét tartalmazó fémvegyületre példák: a vanádium-fém, vanádium-oxid, vanádium-klorid, vanádium-karbid, ammónium-vanadát; és egy olyan készítmény, amelyet úgy kapunk, hogy vizes hidrogén-peroxidot vanádiummal, nióbbiummal, nióbbium-kloriddal, nióbbium-oxiddal vagy nióbbium-etoxiddal reagáltatunk.

A VIIa csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a fémrénium, rénium-karbonil és a rénium-klorid.

A VIII csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyületre példa a fémsav, a vas-karbonil, vas-klorid, vas-acetil-acetonát, ruténium, ruténium-karbonil, ruténium-acetil-acetonát, ruténium-klorid, trisz(trifenil-foszfín)-ruténium-klorid, fémkobalt, kobalt-acetát, kobalt-bromid, fémródium, ródium-acetát, ródium-karbonil, fémirídium, irídium-klorid, fémnikkel, nikkel-(acetil-acetonát), fémpalládium, palládium-acetát és az aktív szénre lecsapott palládium.

Az Ib csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a fémréz, réz-bromid, réz-klorid vagy réz-acetát.

A IIb csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a fémcink és a cink-klorid.

A IIIb csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a bór-triklorid, bór-trifluorid, fémalumínium és az alumínium-klorid.

A IVb csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a fémmón és az ón-klorid.

Az Vb csoportba tartozó elemet tartalmazó fémvegyület például a fémbizmut, bizmut-klorid, fémantimon és antimon-bromid.

Lantanidelemet tartalmazó fémvegyület például a fémdiszpróziium vagy a diszpróziium-klorid.

A fentiek közül előnyösek a vanádiumvegyületek, rézvegyületek, ruténiumvegyületek, palládiumvegyületek, valamint ezek keverékei.

A lebontási reakció céljára alkalmazott katalizátor mennyisége általában 0,001–0,95 mol a β -hidroxihidroperoxid 1 móljára vonatkoztatva. A reakció hőmérséklete általában a (–20)–100 °C tartományban van.

A reakciót előnyösen olyan szerves oldószerek jelenlétében végezzük, amely a peroxidot oldja. Ilyen szer-

ves oldószerek például: éteres oldószerek, alkoholos oldószerek, és alkil-nitril-oldószerek, amint ezt a fentiekben leírtuk.

Eljárhatunk úgy is, hogy egy (IIIb) általános képletű hidroxidduktum-vegyületet – amelyben X jelentése hidroxilcsoport, és az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituen-
5 sek egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy valamilyen szerves maradékot jelentenek – olyan eljárással állítunk elő, amely szerint egy (IIIa) általános képletű hidroxidduktum-vegyületet – amelyben X jelentése
10 hidroperoxicssoport, és az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituen-
seinek jelentése a fenti – egy redukálószerrel reagáltatunk.

E célra alkalmas redukálószer például egy redukálóképességgel rendelkező szervetlen só, így a nátrium-tioszulfát; vagy redukálóképességgel bíró szerves
15 vegyület, így a dimetil-szulfid, trifenil-foszfin és ezekhez hasonló anyagok.

A redukciót általában (–10)–100 °C hőmérséklet-tartományban, szerves oldószer jelenlétében végezzük. A szerves oldószer például ugyanaz az oldószer
20 lehet, amelyet fentebb a (III) általános képletű hidroxidduktum-vegyület lebontási reakciójára vonatkozóan közöltünk.

A hidroxidduktum-vegyületek tipikus példái a (III) általános képletű olyan vegyületek,
25

– ahol X jelentése hidroperoxicssoport vagy hidroxilcsoport; R₁ és R₂ jelentése metilcsoport; R₃ jelentése hidrogénatom; és R₄ jelentése egy (a) képletű csoport, ahol R' jelentése alkil-, aril- vagy aralkilcsoport; és
30

– ahol X jelentése hidroperoxicssoport; R₁ jelentése metilcsoport; R₃ jelentése hidrogénatom; és R₂ és R₄ egy (b) képletű csoportot alkotnak.

Az R' jelentései között szereplő alkil-, aralkil- vagy arilcsoport a fentebb leírt vegyületekben ugyanazt jelent, mint fentebb az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituen-
35 sek jelentéseiben.

A β-hidroxidduktum-vegyület fentebb leírt redukciós vagy lebontási reakciójában a reakció befejeződése után a reakcióelegyet vagy az oldatot a kívánt termék elkülönítése céljából hasonló módon kezelhetjük.
40

Ilyen módon például a következő ketonokat kaphatjuk: acetone, metil-etil-keton, dietil-keton, metil-propil-keton, acetofenon, ciklobutanon, ciklopentanon, ciklohexanon, kamfenilon, norpinén, 1,3,3-trimetil-indolinon, dihidro-2,3-furándion, benzofenon, 2,6-hexándion, 2,7-oktándion, 1,6-ciklodekándion, 4-acetoxi-acetofenon, 2-metoxi-6-(propán-2-on)-acetofenon, 2-karbeto-
45 xi-3-metil-ciklopentanon, 4-metil-1,2-ciklohexándion és ezekhez hasonló karbonilvegyületek.

Aldehidekre példa a formaldehid, acetaldehid, propionaldehid, butiraldehid, valeraldehid, hexanál, heptanál, dekanál, undekanál, benzaldehid, 5-oxo-hexanál, 2-metil-5-oxo-hexanál, 4-metil-5-oxo-hexanál, 3-metil-5-oxo-hexanál, 2,4-dimetil-5-oxo-hexanál, 3,4-dimetil-5-oxo-hexanál, 2,3-dimetil-5-oxo-hexanál, 2,3,4-trimetil-5-oxo-hexanál, 6-oxo-heptanál, 2-metil-6-oxo-heptanál, 4-metil-6-oxo-heptanál, 2,4-dimetil-6-oxo-heptanál, 2,3-dimetil-6-oxo-heptanál, 3,4-dimetil-6-
60

oxo-heptanál, 2,3,4-trimetil-6-oxo-heptanál, glutáraldehid, adipinsavvaldehid, heptándialdehid, oktándialdehid, 2-klór-glutáraldehid, 2-metil-glutáraldehid, 3-metil-glutáraldehid, 2,3-dimetil-glutáraldehid, 2,4-dimetil-glutáraldehid, 2,3,4-trimetil-glutáraldehid, 2-metil-adipinsavvaldehid, 3-metil-adipinsavvaldehid, 2,3-dimetil-adipinsavvaldehid, 2,4-dimetil-adipinsavvaldehid, 2,3,4-trimetil-adipinsavvaldehid, ciklopentán-1,3-dialdehid, difenil-2,2'-dialdehid, 1-(formil-metil)-ciklopentán-2,3,4-trikarbaldehid, 1,2-bisz(formil-metil)-borostyánkősavanhidrid, 1,4-diformil-bután-2,3-dikarboxilsav, (2-formil-metil)-benzaldehid, 2,2-dimetil-3-(2-oxo-propil)-ciklopropán-acetaldehid, 2,2-dimetil-3-(3-oxo-butyl)-ciklopropán-aldehid, 2,2-dimetil-3-(2-oxo-etyl)-ciklobután-acetaldehid, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-etyl-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-izopropil-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(terc-butyl)-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-ciklohexil-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-benzil-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(4-klór-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metil-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-metil-benzil)-észter és a 3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-(3-fenoxi-benzil)-észter.

A karboxilsavakra példaként szolgálnak az ecetsav, propionsav, buténsav, penténsav, hexénsav, 6-oxo-heptánsav, 2-metil-6-oxo-heptánsav, 3-metil-6-oxo-heptánsav, 4-metil-6-oxo-heptánsav, 5-metil-6-oxo-heptánsav, 2,3-dimetil-6-oxo-heptánsav, 2,4-dimetil-6-oxo-heptánsav, 3,4-dimetil-6-oxo-heptánsav, 2,3,4-trimetil-6-oxo-heptánsav, 5-oxo-hexánsav, 2-metil-5-oxo-hexánsav, 3-metil-5-oxo-hexánsav, 4-metil-5-oxo-hexánsav, 2,3-dimetil-5-oxo-hexánsav, 2,4-dimetil-5-oxo-hexánsav, 3,4-dimetil-5-oxo-hexánsav, 2,3,4-trimetil-5-oxo-hexánsav, 3,3-dimetil-5-oxo-hexánsav, heptánsav, glutársav, adipinsav, pimelinsav, parafasav, 2-metil-glutársav, 3-metil-glutársav, 3-klór-glutársav, 2,3-dimetil-glutársav, 2,4-dimetil-glutársav, 2-metil-adipinsav, 3-metil-adipinsav, 2,3-dimetil-adipinsav, 2,4-dimetil-adipinsav, 3,4-dimetil-adipinsav, 2,3,4-trimetil-glutársav, ciklopentán-1,3-dikarboxilsav, bifenil-2,2'-dikarboxilsav, mezo-1,2,3,4-tetrakarboxilsav, benzoészter, 1-(karboxi-metil)-ciklopentán-2,3,4-trikarboxilsav, homoftálsav, benzil-oxi-ecetsav, 3-(3-oxo-butyl)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilsav, 3-(2-oxo-propil)-2,2-dimetil-1-karboxi-metil-ciklopropán, 3-(2-oxo-etyl)-2,2-dimetil-1-karboxi-metil-ciklobután, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-etyl-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-izopropil-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(terc-butyl)-észter, 3,3-dime-
60

til-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-ciklohexil-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-benzil-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(4-klór-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metil-benzil)-észter, 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxi-benzil)-észter és a 3,3-dimetil-2-karboxi-ciklopropánkarboxilsav-(3-fenoxi-benzil)-észter.

Példák

Az alábbiakban a találmányt példákkal részletesen leírjuk, a példák azonban a találmányt nem korlátozzák.

Gázkromatográfias módszer (a továbbiakban GC jellel rövidítjük)

Oszlop: DB-1 (hossza 30 m, belső átmérője 0,25 mm, filmvastagság 1,0 µm)

Kemence-hőmérséklet: kezdeti hőmérséklet 100 °C (0 perc)→sebesség 2 °C/perc→második hőmérséklet 180 °C (0 perc)→sebesség 10 °C/perc→végső hőmérséklet 300 °C (10 perc), futási idő 62 perc

Injekciós hőmérséklet: 250 °C, detektálási hőmérséklet 250 °C

Vivőgáz: He, állandó áramlás 1,0 ml/perc

Injekciós térfogat: 1,0 µl; szplitarány: 1/10

Folyadékkromatográfias módszer (a továbbiakban LC jellel rövidítjük)

Oszlop: Sumipack ODS-A212 (hossza 15 cm, belső átmérője 6 mm, 5,0 µm)

Vivőfolyadék: A: 0,1 térfogat% trifluor-ecetsav/víz
B: 0,1 térfogat% trifluor-ecetsav/acetonnitril
kezdeti A/B=90/10 (térfogatarány) (0 perc)→40 perc múlva A/B=10/90 (térfogatarány) (20 perc), áramlás: 1,0 ml/perc

Injekciós térfogat: 10 µl, detektor: 220 nm

1. példa

Egy 50 ml térfogatú, mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott lombikba 2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 97 mg fémvolfurát mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és utána keverés közben 30 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ekkor az elegyhez 20 perc alatt 3,5 g izoforont és 25,8 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot csepegtettünk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 6 órán át keverés közben egy 95 °C belső hőmérsékletű olajfürdőn melegítettük. A reakció befejezése után az elegyet 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és gázkromatográfias módszerrel elemeztük. Az elemzés alátámasztotta, hogy 3,3-dimetil-5-oxo-hexánsav képződött (a kromatogram szerint területszázalékos értéke 55%).

2. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 30 mg fémvolfurát mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten keverés közben tartottuk 30 percig. Ekkor a reakcióelegyhez 3,0 g 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert és 7,3 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot sarzsíroztuk. A sarzsírozás után a reakcióelegyet keverés közben 6 órán át melegítettük egy 95 °C belső hőmérsékletű olajfürdőn. A reakció befejezése után az elegyet 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és belső standardmódszer alkalmazásával, gázkromatográfias módszerrel elemeztük. Az elemzés alátámasztotta, hogy 3,3-dimetil-2-karbometoxi-ciklopropánkarboxilsav képződött (terület százalékos értéke 43%).

3. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 90 mg fémvolfurát sarzsíroztuk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, majd ugyanezen a hőmérsékleten keverés közben tartottuk 30 percig. Ekkor az elegyhez 4,7 g 1-metil-ciklohexént és 25,6 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adagoltunk. Ezt követően a reakcióelegyet 10 órán át keverés közben melegítettük egy 95 °C belső hőmérsékletű olajfürdőn. A reakció befejezése után az elegyet 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és belső standardmódszerrel, gázkromatográfias úton elemeztük. Az elemzés alátámasztotta, hogy 6-oxo-hexánsav képződött (hozama 92%).

4. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 40 mg volfrám-boridot mértünk. Az elegyet 40 °C belső hőmérsékletre melegítettük, majd keverés közben 30 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ekkor az oldatot 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot, 530 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 1,5 g tercier butanol adtuk hozzá, majd keverés közben 25 °C hőmérsékleten 1 órán át kevertük. Ezt követően 350 mg 3-karén és 1,5 g tercier butanol oldatát csepegtettük hozzá 10 perc alatt. Az így kapott elegyet 25 °C belső hőmérsékleten 24 órán át kevertük, majd az oldathoz 10 g toluolt és 5 g vizet adtuk, és elválasztottuk. Így 9,4 g toluolos oldatot kaptunk. A belső standardmódszerrel végzett gázkromatográfias elemzés, majd a reakcióoldat folyadékkromatográfias elemzése alátámasztotta, hogy 70,4% hozammal 4-hidroxi-3-hidroperoxi-karén és 21,7% hozammal 3,4-karéndiol képződött.

A 4-hidroxi-3-hidroperoxi-karén folyadékkromatográfias eluálási ideje 20,9 perc; a tömegszinkép szerint M+186.

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidro-

gén-peroxid-oldatot és 20 mg fémvanádiumot szarzsírozunk, majd az elegyet 30 percig ugyanezen a hőmérsékleten kevertük. Ekkor az oldatot 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, majd hozzáadtuk a 4-hidroxi-3-hidroperoxi-karén toluolos oldatát, és utána a reakcióelegyet a megadott hőmérsékleten 16 órán át kevertük, majd 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 3 órán át kevertük. A gázkromatográfiás elemzés (amelyet belső standardmódszerrel végeztünk), valamint a reakcióoldat folyadékkromatográfiás elemzése alátámasztotta, hogy a 2,2-dimetil-3-(2-oxo-propil)-ciklopropán-acetaldehid hozama 71,4% (az alkalmazott 3-karénra vonatkoztatva).

5. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 0,8 g tercier butanolt és 22 mg volfrám-boridot mértünk, az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük. Ekkor az oldatot 25 °C-ra hűtöttük, 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 20 perc alatt 270 mg 1-metil-ciklohexént, 1,0 g tercier butanolt és 500 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot csepegtettünk hozzá. Az adagolás befejezése után kapott elegyet 25 °C belső hőmérsékleten 20 órán át kevertük. A reakcióelegy gázkromatográfiás elemzése alátámasztotta, hogy 6-oxo-heptánal-dehid képződött (területszázalékos értéke 77,0%).

6. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 3 g tercier butanolt, 600 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 2,3 g magnézium-szulfátot, 300 mg bórsavanhidridet és 40 ml volfrám-boridot mértünk, majd az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és 1 órán át ezen a hőmérsékleten kevertük. Ekkor 6 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és 20 perc alatt 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 600 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat és 1,8 g tercier butanol elegyét csepegtettük hozzá. A reakcióelegyet 4 napon át 6 °C belső hőmérsékleten kevertük, és így olyan reakcióelegyet kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert tartalmazott. A gázkromatográfiás elemzés (belső standard módszer alkalmazásával) és a folyadékkromatográfiás elemzés alátámasztotta, hogy a reakcióelegyben a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 55%, és a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%.

7. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 45 mg volfrám-boridot mértünk. Az elegyet 40 °C belső hőmérsékletre mele-

gítettük, majd ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük, utána az oldatot 20 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot, 400 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 1,5 g tercier butanolt tettünk hozzá, és az előbbi hőmérsékleten 2 órán át kevertük. Ezt követően 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és 0,8 g tercier butanol oldatát csepegtettük hozzá 20 perc alatt. A reakcióelegyet 16 órán át 25 °C belső hőmérsékleten kevertük, és így olyan reakcióoldatot kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert tartalmazott. A gázkromatográfiás elemzés azt mutatta, hogy a reakcióoldatban a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 60,8%, és a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 6%.

8. példa

50 ml-es lombikba 3 g tercier butanolt, 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 16 mg bórsavanhidridet és 40 mg volfrámfémport mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük. Az oldatot ekkor 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, 530 mg magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 600 mg 50 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat és 1,8 g tercier butanol oldatát csepegtettük hozzá 20 perc alatt. A reakcióelegyet 16 órán át 25 °C belső hőmérsékleten kevertük, és így olyan reakcióelegyet nyertünk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert tartalmazott. A reakcióoldat gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfiás elemzése megerősítette, hogy a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 54,8%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 6%.

9. példa

100 ml-es lombikba 10 g tercier butanolt, 2,0 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 215 mg volfrám-boridot mértünk, az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük, utána 20 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és 4 g transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 4 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat és 10 g tercier butanol elegyét csepegtettük hozzá 20 perc alatt. Ezt követően a reakcióelegyet 20 °C belső hőmérsékleten 48 órán át kevertük, és így olyan reakcióelegyet kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert tartalmazott. A gázkro-

matográfias elemzés (belső standard alkalmazásával) és a folyadékkromatográfias elemzés azt mutatta, hogy a reakcióelegyben a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 36%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 4%.

10. példa

50 ml-es lombikba 3 g tercier butanolt, 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 40 mg por alakú fémvolfrámot mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, majd ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük. Ezt követően 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és 20 perc alatt 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 400 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat és 1,8 g tercier butanol elegyét csepegtettük hozzá. A reakcióelegyet 24 órán át 25 °C belső hőmérsékleten kevertük, és így olyan reakcióelegyhez jutottunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazott. A gázkromatográfias elemzés (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfias elemzés megerősítette, hogy ebben a reakcióoldatban a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 45%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%.

11. példa

50 ml-es lombikba 3 g metil-(terc-butil)-étert, 1,2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 40 mg volfrám-boridot mértünk. Ezt az elegyet 50 °C belső hőmérsékletre melegítettük, majd ezen a hőmérsékleten 1 órán át kevertük. Ezt követően 2,3 g magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és 1,8 g metil-(terc-butil)-éter oldatát csepegtettük hozzá 30 perc alatt. A reakcióelegyet 2 órán át 50 °C belső hőmérsékleten kevertük, és így olyan reakcióoldatot kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazott. Ennek a reakcióelegynek a gázkromatográfias elemzése (belső standard alkalmazásával) és a folyadékkromatográfias elemzés megerősítette, hogy a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 37%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 4%.

12. példa

50 ml-es lombikba 3 g tercier butanolt, 2,3 g magnézium-szulfátot, 300 mg bórsavanhidridet és 40 mg volfrám-boridot mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 600 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-per-

oxid-oldat és 1,8 g tercier butanol oldatát csepegtettük hozzá 20 perc alatt, majd az így kapott keveréket 2 órán át 60 °C belső hőmérsékleten kevertük. Így olyan reakcióelegyet kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazott. Gázkromatográfias elemzés (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfias elemzés megerősítette, hogy a reakcióoldatban a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 42,2%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%.

13. példa

Egy 50 ml-es lombikba 3 g tercier butanolt és 51 mg volfrám-szulfidot mértünk, majd az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és 20 perc alatt 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és 1,5 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxidoldat és 1,8 g tercier butanol elegyét csepegtettük hozzá, majd az így kapott reakcióelegyet 60 °C belső hőmérsékleten 2 órán át kevertük. Így olyan reakcióelegyhez (oldathoz) jutottunk, amely transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazott. Ennek az elegynek a kromatográfias elemzése megerősítette, hogy a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter terület százalékos értéke 23,8%.

14. példa

A 13. példában végrehajtott műveletek útján – kivéve, hogy 51 mg volfrám-szulfid helyett 50 mg volfrám-szilicidet alkalmaztunk – transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazó reakcióelegyet kaptunk. Ennek az oldatnak a gázkromatográfias elemzése azt mutatta, hogy a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter terület százalékos értéke 29,8%.

15. példa

A 13. példával azonos módon végzett műveletek útján – kivéve, hogy 51 mg volfrám-szulfid helyett 41 mg volfrám-karbidot alkalmaztunk – transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazó reakcióelegyet kaptunk. A reakcióoldat gázkromatográfias elemzése szerint a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter terület százalékos értéke 27,7%.

16. példa

Egy 50 ml-es lombikba 20 mg molibdénfémport mértünk, majd 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, és ezt követően 530 mg magnézium-szulfátot adtunk hozzá. Ehhez az elegyhez 20 perc alatt 400 mg transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter, 600 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat és 1,5 g tercier butanol elegyét csepegtettük, majd az így kapott keveréket 40 órán keresztül 25 °C belső hőmérsékleten kevertük. Így olyan

reakcióelegyet kaptunk, amely transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazott. A reakcióelegy gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 51,7%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%.

Az elemzés azt is megmutatta, hogy a kiindulási anyagként alkalmazott transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter 18,2%-a (GC terület% alapján) változatlan maradt.

17. példa

A 16. példában leírtakhoz hasonló módon – kivéve, hogy a molibdénfém por mennyiségét 40 mg-ra és a reakcióidőt 20 órára változtattuk – transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazó reakcióelegyet kaptunk. Ennek a reakcióelegynek a gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) 62,7% hozamot mutatott. Az elemzés arra is rámutatott, hogy a kiindulóanyagként alkalmazott transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter 6%-a (a GC terület% értéke alapján) változatlan maradt.

18. példa

A 16. példában leírtakhoz hasonló módon – kivéve, hogy 20 mg fémmolibdén helyett 22 mg molibdén-boridot alkalmaztunk – transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazó reakcióelegyet kaptunk. Ennek a reakcióelegynek a gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 36,5%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 4%. Az elemzés azt is megmutatta, hogy a kiindulóanyagként alkalmazott transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter 20%-a (a GC terület% alapján) változatlan maradt.

19. példa

A 16. példában leírtakhoz hasonló módon – kivéve, hogy tercier butanol helyett metil-(tercier butil)-étert alkalmaztunk – transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter tartalmazó reakcióelegyhez jutottunk. Ennek a reakcióelegynek a gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) és folyadékkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy a transz-3,3-dimetil-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilát hozama 47,2%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%. Az elemzés azt is megmutatta, hogy a kiindulóanyagként felhasznált transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter 20%-a (GC terület%) változatlan maradt.

20. példa

Indukciós keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 1 literes lombikba 20 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 895 mg volfrámfémport mérünk, és az elegy belső hőmérsékletét 60 °C-ra növeltük. Az elegyet 30 percig ugyanezen a hőmérsékleten melegítettük, majd 20 perc alatt 40 g ciklohexén és 228 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat elegyét csepegtettük hozzá. A csepegtetés befejezése után a reakcióelegyet 8 órán át keverés közben melegítettük egy 100 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben. A reakcióelegy belső hőmérséklete 70 °C-ról 95 °C-ra növekedett. A reakció befejezése után az elegyet 5 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, a képződött kristályokat szűrtük, szárítottuk, és így 57,3 g fehér, kristályos anyagot kaptunk. A kristályok ¹H-NMR-színképi vizsgálata igazolta, hogy anyaguk nagy tisztaságú adipinsav. A kristályok olvadáspontja 151–152 °C-nak adódott. A szűrlet gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) azt mutatta, hogy a szűrlet 9,6 g adipinsavat tartalmazott. Az elkülönített kristályokból kapott adipinsav és a szűrletben talált adipinsav összes hozama 94%-nak adódott.

21. példa

A 20. példában kapott szűrletet 188 g-ra töményítettük. A töményített szűrletet indukciós keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 1 literes lombikba helyeztük, és 20 perc alatt 40 g ciklohexén és 250 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid oldatát csepegtettük hozzá. A becsepegtetés után az elegyet 9 órán át keverés közben melegítettük egy 100 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben. A reakcióelegy belső hőmérséklete 70 °C-ról 95 °C-ra emelkedett. A reakció befejezése után az elegyet 0 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, az így képződött kristályokat szűréssel elkülönítettük, és szárítás után 57,2 g fehér, kristályos adipinsavat kaptunk, olvadáspont: 151–152 °C. A szűrletet 130 g-ra töményítettük, és 0 °C belső hőmérsékletre hűtöttük. Az így kapott kristályokat szűrtük, szárítottuk. Így 5,0 g fehér, kristályos adipinsavat nyertünk, olvadáspont: 151–152 °C. A kristályos adipinsav hozama 87,5%.

22. példa

Indukciós keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 1 literes lombikba 122 g 21. példában kapott szűrletet mérünk, majd 20 perc alatt 40 g ciklohexént és 250 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot csepegtettük hozzá. Az adagolás után az elegyet 11,5 órán át keverés közben melegítettük egy 100 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben. A reakcióelegy belső hőmérséklete 72 °C-ról 95 °C-ra emelkedett. A reakció lezajlása után az elegyet 0 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, a kapott kristályokat szűréssel elkülönítettük és szárítottuk. Így 57,5 g fehér, kristályos adipinsavat nyertünk, olvadáspont: 151–152 °C. A szűrletet 128 g-ra töményítettük, és 0 °C belső hőmérsékletre hűtöttük. Az így képződött kristályokat szűréssel elkülönítettük, szárí-

tottuk, és így 5,2 g fehér, kristályos adipinsavat nyertünk, olvadáspont: 151–152 °C. Az így kapott kristályos adipinsav összes hozama 88,2%-nak adódott.

23. példa

Indukciós keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 1 literes lombikba 103 g 22. példában kapott szűrletet sarzsírozunk, majd 20 perc alatt ehhez az elegyhez 40 g ciklohexén és 250 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat elegyét csepegtettük. Az adagolás után a reakcióelegyet 10,5 órán át keverés közben egy 100 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben melegítettük. A reakcióelegy belső hőmérséklete 72 °C-ról 95 °C-ra emelkedett. A reakció befejeződése után az elegyet 0 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, az így kialakult kristályokat szűréssel elkülönítettük és szárítottuk. Így 55,7 g fehér, kristályos adipinsavat nyertünk, olvadáspont: 151–152 °C. A szűrletnek a gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) azt mutatta, hogy a szűrlet 11,6 g adipinsavat tartalmazott. Az adipinsav hozama 88,9%-ot tett ki a 22. példában kapott 103 g szűrletben tartalmazott adipinsav kivételével.

24. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 97 mg volfrámfémport mértünk, és az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük. Az elegyet ugyanezen a hőmérsékleten 30 percig kevertük, majd 20 perc alatt 4 g ciklohexén és 25,8 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat keverékét csepegtettük hozzá. A beadagolás után a reakcióelegyet 6 órán át keverés közben egy 100 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben melegítettük. A reakcióelegy belső hőmérséklete 72 °C-ról 95 °C-ra emelkedett. A reakció befejeződése után az elegyet 5 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, az így kialakult kristályokat szűrtük és szárítottuk. Így 5,3 g fehér, kristályos anyagot kaptunk. A kristályok ¹H-NMR-színkép útján végzett elemzése igazolta, hogy a kristályok anyaga nagy tisztaságú adipinsav. A szűrlet gázkromatográfiás elemzése (belső standard alkalmazásával) azt mutatta, hogy a szűrlet 1,4 g adipinsavat tartalmaz. Az adipinsav összehozama 94%-ot tett ki.

25. példa

A 24. példában leírtakhoz hasonló módon végzett műveletek útján – kivéve, hogy 97 mg volfrámfémport helyett 96 mg volfrám-karbidot alkalmazunk – 4,5 g kristályos adipinsavat kaptunk. A szűrlet 1,2 g adipinsavat tartalmazott. Az adipinsav összes hozama 80%-nak adódott.

26. példa

A 24. példában leírtakhoz hasonló műveletek útján – kivéve, hogy 97 mg volfrámfémport helyett 96 mg volfrám-boridot alkalmazunk – 3,6 g kristályos adipinsavat nyertünk, ami megfelel az adipinsav 51%-os hozamának.

27. példa

A 24. példában leírtakhoz hasonló módon végzett műveletek útján – kivéve, hogy 97 mg volfrámfémport helyett 121 mg volfrám-szulfidot alkalmazunk – 5,0 g kristályos adipinsavat kaptunk. A szűrlet 1,12 g adipinsavat tartalmazott. Az adipinsav összes hozama 86%-nak adódott.

28. példa

A 24. példában leírtakhoz hasonló módon végzett műveletek útján – kivéve, hogy 4 g ciklohexén helyett 3,2 g ciklopentént alkalmazunk – 4,2 g kristályos glutársavat kaptunk. A szűrlet 0,93 g glutársavat tartalmazott. Az elkülönített, kristályos glutársav és a szűrletben lévő glutársav összes hozama 80%-nak adódott.

29. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 0,5 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 37 mg fémvolfrámot mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 30 percig kevertük. Ekkor az elegyhez 2,0 g 1-heptént és 7,5 g 50 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot sarzsírozunk, majd utána a reakcióelegyet 20 órán át 95 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben kevertük. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és gázkromatográfiával (belső standard alkalmazásával) elemeztük. Az elemzés szerint 1,2 g hexánsav képződött (a hozam 49%).

30. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 2 g 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és 70 mg fémvolfrámot mértünk. Az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 30 percig kevertük. Ekkor az elegyhez 4 g sztirolt és 15 g 40 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adagoltunk. Az elegyet 30 percig keverés közben 95 °C belső hőmérsékletű olajfürdőben melegítettük. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, és így 4,3 g fehér, kristályos benzoésavat kaptunk. A gázkromatográfiás elemzés azt mutatta, hogy az így kapott kristályok tisztasága 98%-os (terület% alapján).

31. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 1,5 g tercier butanol és 40 mg fémvolfrámot mértünk, utána az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, és 1 órán át ugyanezen a hőmérsékleten kevertük. Ekkor az oldatot 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 20 perc alatt 150 mg ciklopentén, 1,5 g tercier butanol és 350 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat elegyét csepegtettük hozzá. Az elegyet 25 °C belső hőmérsékleten kevertük 16 órán át. A gázkromatográfiás elemzés (belső standard alkalmazásával) és a folyadékkro-

matográfias elemzés megerősítette, hogy a reakcióelegyben az 1-hidroxi-2-hidroperoxi-ciklopentán hozama 80,7%. Diolvegyület, mint melléktermék képződése szinte egyáltalán nem volt megfigyelhető.

32. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel ellátott 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 1,5 g tercier butanolt, 20 mg bórsavanhidridet és 40 mg fémvolfrámport mértünk, és ezt az elegyet 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük, majd 1 órán át ugyanezen a hőmérsékleten kevertük. Ezután az oldatot 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük, 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 20 perc alatt 180 mg ciklohexén, 1,5 g tercier butanol és 350 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat elegyét csepegtettük hozzá. A reakcióelegyet 16 órán át 25 °C belső hőmérsékleten kevertük. A gázkromatográfias elemzés (belső standard alkalmazásával), valamint a folyadékkromatográfias elemzés azt mutatta, hogy az 1-hidroxi-2-hidroperoxi-ciklohexán hozama 54,7%.

33. példa

A 32. példában leírtakhoz hasonló módon végeztük a műveleteket, azzal a kivétellel, hogy 180 mg ciklohexén helyett 220 mg 1-heptént alkalmaztunk, és az elegyet 25 °C belső hőmérsékleten 48 órán át kevertük. Így 55 mg hexánaldehidet kaptunk, ami 25% hozamnak felel meg.

34. példa

A 32. példában leírtakhoz hasonló módon végzett műveletekkel – kivéve, hogy 180 mg ciklohexén helyett 230 mg sztírolt alkalmaztunk, és a reakcióelegyet 60 °C hőmérsékleten 6 órán át kevertük – 47 mg benzaldehidet nyertünk. (A hozam 20%.)

35. példa

A 32. példában leírtakhoz hasonló módon végzett műveletekkel – kivéve, hogy 180 mg ciklohexén helyett 370 mg 5-dodecént alkalmaztunk, 40 mg fémvolfrámpor helyett 22 mg volfrám-boridot használtunk, és az elegyet 25 °C hőmérsékleten 39 órán át kevertük – 112 mg heptánaldehidet (44% hozammal) és pentánaldehidet (44% hozammal) kaptunk.

36. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 40 mg fémvolfrámport és 15 mg bórsavanhidridet mértünk, és ezt a keveréket 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük. Az elegyet keverés közben 30 percig ugyanezen a hőmérsékleten tartottuk, majd 25 °C belső hőmérsékletre hűtöttük. Ezt követően 1,5 g tercier butanolt és 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd 230 mg 2,3-dimetil-2-butén, 1,5 g tercier butanol és 350 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat keverékét csepegtettük hozzá 20 perc alatt. Az adagolás befeje-

zése után a reakcióelegyet 25 °C belső hőmérsékleten 20 órán át kevertük. A reakcióelegy gázkromatográfias analízise 243 mg acetont képződését mutatta. Így a hozam az elméleti mennyiség 77%-a.

5

37. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 50 ml-es lombikba 200 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot, 1,5 g tercier butanolt, 16 mg bórsavanhidridet és 40 mg fémvolfrámport mértünk, majd az így kapott keveréket 60 °C belső hőmérsékletre melegítettük. Az elegyet 1 órán át keverés közben a hőmérséklet tartásával kevertük, majd 530 mg vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, és ezt követően 20 perc alatt 247 mg 2,4,4-trimetil-1-pentén, 1,5 g tercier butanol és 350 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldat elegyét csepegtettük hozzá. A beadagolás után kapott elegyet 6 órán át 60 °C belső hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegy gázkromatográfias elemzése szerint 4,4-dimetil-pentán-2-on képződött (a gázkromatogramban 51,0 terület% értékkel). Megfigyeltük továbbá egy epoxidegyület melléktermék képződését (hozama a gázkromatográfias elemzés szerint 25,0 terület%).

25

38. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 100 ml-es lombikba 4,2 g porított volfrám-boridot, 25 g vizet mértünk, és ehhez 18 g 60 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adtunk keverés közben 40 °C hőmérsékleten 2 órán át. Az elegyet 2 órán át 40 °C hőmérsékleten tartottuk, így tiszta oldatot kaptunk. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttük, majd a hidrogén-peroxidot platinahálóval elbontottuk, az oldatból a vizes bepárlással eltávolítottuk szobahőmérsékleten, és az így kapott fehér kristályokat szobahőmérsékleten, levegőn súlyállandóságig szárítottuk. Így végül 6,4 g kristályos, szilárd terméket kaptunk.

30

Az oldat UV-abszorpciója (töményítés előtt):

$\lambda_{H_2O_{max}}$: 200, 235 (s) nm.

IR v_{max} . (oldat, töményítés előtt):

(4000~750 cm^{-1}): 3350, 2836, 1275, 1158, 965, 836 cm^{-1} .

IR v_{max} . (KBr) (szilárd, kristályos): 3527, 3220, 2360, 2261, 1622, 1469, 1196, 973, 904,5, 884, 791, 640, 549 cm^{-1} .

35

45

Elemzés (talált): W%=51,2; O%=39,0; H%=2,2; B%=3,98.

39. példa

A 38. példában leírtakhoz hasonlóan jártunk el, azzal a kivétellel, hogy 12 g vizet és a volfrám-borid helyett 5,4 g volfrám-szulfidot használtunk. Így halványsárga, tiszta oldatot kaptunk. Szárítás után 10,1 g halványsárga, szilárd anyagot nyertünk.

55

Az oldat UV-abszorpciója (töményítés előtt):

$\lambda_{H_2O_{max}}$: 200, 240 (s) nm.

IR (a vizes oldat töményítés előtt):

v_{max} . (vizes oldat) (4000~750 cm^{-1}): 3373, 1187, 1044, 974, 878, 837 cm^{-1} .

60

IR (szilárd), ν_{\max} (KBr): 3435, 3359, 1730, 1632, 1320, 1285, 1178, 1103, 1070, 1008, 981, 887, 839, 851, 660, 615, 578 cm^{-1} .

Elemzés (talált): W%=53,3; O%=47,4; H%=3,0; S%=12,4.

A 38. példában leírtakhoz hasonló módon jártunk el, azzal a kivétellel, hogy 12 g vizet alkalmaztunk, volfrám-borid helyett 2,3 g molibdén-boridot használtunk, és 12 g 60%-os hidrogén-peroxid-oldatot alkalmaztunk.

Az oldat UV-abszorpciója (töményítés előtt):

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}_{\max}}$: 200, 310 (s) nm.

IR (szilárd), ν_{\max} (KBr): 3221, 2520, 2361, 2262, 1620, 1463, 1439, 1195, 965, 927, 887, 840, 799, 674, 634, 547, 529 cm^{-1} .

Elemzés (talált): Mo%=35,5; O%=51,0; H%=2,9; B%=4,1.

40. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 50 ml-es lombikba 80 mg volfrámfémport és 400 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot mértünk, majd az elegyet 30 percig keveréssel reagáltattuk. Utána az elegyet 25 °C-ra hűtöttük, 2 g tercier butanol és 800 mg 30 tömeg%-os hidrogén-peroxid-oldatot tettünk hozzá, és 1 órán át kevertük. Az így kapott oldathoz 10 perc alatt 600 mg 3-karén és 2,0 g tercier butanol oldatát adagoltuk, majd az elegyet 24 órán át 25 °C hőmérsékleten keverés közben reagáltattuk. Az így kapott oldatot redukációs reakciónak vetettük alá, ehhez 27 g 5 tömeg%-os nátrium-tioszulfát-oldatot használtunk. A GC elemzés alapján a 3,4-karéndiol 70,0% hozammal képződött.

41. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 500 ml-es lombikba 1 g fémvolfrámport és 7,5 g vizet mértünk, és ehhez az elegyhez 60 °C hőmérsékleten 1 óra alatt keverés közben 7,5 g 60 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot csepegtettünk. Az így kapott reakcióelegyet ugyanezen a hőmérsékleten 1 órán át keveréssel reagáltatva tiszta oldathoz jutottunk. Ezt az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttük, 38 g tercier butanol és 13,3 g vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, majd szobahőmérsékleten 14 órán át kevertük. Az így kapott szuszpenziós keverékhez 20 perc alatt 10 g transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és 12 g tercier butanol oldatát csepegtettük, és az elegyet 24 órán át 25 °C hőmérsékleten reagáltattuk. A reakcióelegyhez 60 g vizet adtunk, és 50 g toluollal kétszer extraháltuk; így 137,4 g toluolos oldatot kaptunk.

A toluolos oldat LC kromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy transz-3,3-dimetil-2-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter képződött.

transz-3,3-Dimetil-2-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter: LC retenciós idő (tartózkodási idő) 17,8 perc; LC-MS: $M^+=232$.

$^1\text{H-NMR}$: δ 8,82 ppm, széles s, (–OOH).

A GC és LC elemzés (belső standard alkalmazásával) azt mutatta, hogy a transz-3,3-dimetil-2-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 52,6%, míg a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 5%.

A toluolos oldatot (amelynek tömege 167 g) lebontási reakciónak vetettük alá az alábbiak szerint.

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 500 ml-es lombikba 500 mg vanádium-pentoxidot és 100 g toluolt mértünk, majd a fentiek szerint kapott toluolos oldatot 60 °C hőmérsékleten 2 óra alatt csepegtettük az utóbbi toluolos oldathoz, és utána 1 órán át az elegyet 60 °C hőmérsékleten tartottuk. Az így nyert oldatot folyadékkromatográfiával elemeztük: kitűnt, hogy a kromatogramból a transz-3,3-dimetil-2-(1-hidroxi-2-hidroperoxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter csúcsa eltűnt, és a transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter csúcsa volt kimutatható. A transz-3,3-dimetil-2-formil-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter hozama 54,5%-nak adódott.

42. példa

Mágneses keverővel és visszafolyató hűtővel felszerelt 100 ml-es lombikba 400 mg fémvolfrámport és 3 g vizet mértünk, majd 1 óra alatt keverés közben 40 °C hőmérsékleten 3 g 60 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adagoltunk hozzá, és az elegyet ugyanezen a hőmérsékleten keverés közben 1 órán át reagáltattuk. Így tiszta, homogén oldatot kaptunk. Ezt az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttük, 15 g tercier butanol és 5,3 g vízmentes magnézium-szulfátot adtunk hozzá, és szobahőmérsékleten 1 órán át kevertük. Az így kapott szuszpenzióhoz 20 perc alatt 4 g transz-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észter és 8 g tercier butanol oldatát csepegtettük, majd az elegyet 25 °C hőmérsékleten 24 órán át reagáltattuk. Ezt követően a reakcióelegyhez 50 g 5 tömeg%-os vizes nátrium-tioszulfát-oldatot adtunk, és az elegyet szobahőmérsékleten 24 órán át kevertük. Utána az elegyet kétszer extraháltuk 20 g toluollal, és így 83,7 g toluolos oldatot kaptunk.

Ezt a toluolos oldatot gázkromatográfiásan elemeztük; az elemzés azt mutatta, hogy a toluolos oldat transz-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metil-propil)-ciklopropánkarboxilsav-metil-észtert tartalmaz, amelynek hozama 80,0% (belső standard alkalmazásával).

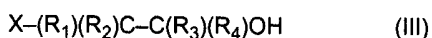
SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- Eljárás egy hidroxiadduktum-vegyület előállítására egy olefinvegyület olefines kettős kötésének reakciója útján, *azzal jellemezve*, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal reagáltatunk, katalizátorként az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazásával:
 - volfrám,
 - molibdén, vagy

c) egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely
 (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
 (ii) a IIIb, IVb, Vb vagy VIb csoport valamelyik
 elemét tartalmazza, oxigén kizárásával,
 ahol az olefinvegyület egy (I) általános képletű vegyület



amelyben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 szubsztituensek azonosak
 vagy különbözőek, és jelentésük hidrogénatom vagy
 egy szerves maradék, és két geminális csoport vagy
 R_1 , R_2 , R_3 és R_4 közül két olyan csoport, amelyek
szin-helyzetben vannak, egy kétértékű szerves mara-
 dékot alkothatnak, azzal a megkötéssel, hogy az R_1 -től
 R_4 -ig terjedő szubsztituensek egyidejű hidrogénatom
 jelentése kizárt, és
 a hidroxidadduktum-vegyület egy (III) általános képletű
 vegyület,



amelyben X jelentése hidroperoxicsoport,
 ahol az (I) általános képletű olefinvegyületet a hidro-
 gén-peroxiddal 0–45 °C hőmérsékleten egy szerves
 oldószer jelenlétében reagáltatjuk a (III) általános kép-
 letű hidroxidadduktum-vegyület előállítására.

2. Eljárás egy karbonilvegyület előállítására egy
 olefinvegyület oxidatív hasítása útján, *azzal jelleme-
 zve*, hogy egy olefinvegyületet hidrogén-peroxiddal rea-
 gáltatunk, katalizátorként az alábbiak közül legalább az
 egyiknek az alkalmazásával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely
 (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
 (ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoport valamelyik ele-
 mét tartalmazza,

ahol az olefinvegyület egy (I) általános képletű vegyület,
 $R_1R_2C=CR_3R_4 \quad (I)$
 amelyben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 szubsztituensek azonosak
 vagy különbözőek, és jelentésük hidrogénatom vagy
 egy szerves maradék, és két geminális csoport vagy
 R_1 , R_2 , R_3 és R_4 közül két olyan csoport, amelyek
szin-helyzetben vannak, egy kétértékű szerves mara-
 dékot alkothatnak, azzal a megkötéssel, hogy az R_1 -től
 R_4 -ig terjedő szubsztituensek egyidejű hidrogénatom
 jelentése kizárt, és

a karbonilvegyület egy (II) általános képletű vegyület,



amelyben R_a jelentése R_1 és R_b jelentése R_2 vagy R_a
 jelentése R_3 és R_b jelentése R_4 , vagy R_b jelentése hid-
 roxilcsoport, ahol

1) az (I) általános képletű olefinvegyületet, amely-
 ben az R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek jelentése
 szerves maradék, hidrogén-peroxiddal 30–100 °C hő-
 mérsékleten reagáltatjuk olyan (II) általános képletű
 karbonilvegyület előállítására, ahol R_a jelentése R_1 és
 R_b jelentése R_2 ; vagy

2) az (I) általános képletű olefinvegyületet, ahol az
 R_1 -től R_4 -ig terjedő szubsztituensek közül legalább egy-
 nek a jelentése hidrogénatom, vizes hidrogén-peroxid-
 dal 65–100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk olyan (II) ál-
 talános képletű karbonilvegyület előállítására, ahol R_b
 jelentése hidroxilcsoport.

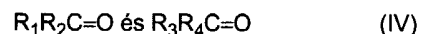
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jel-
 lemezve*, hogy az olefinvegyület hidrogén-peroxiddal
 végzett reagáltatását olyan katalizátorkészítmény jelen-
 létében hajtjuk végre, amelyet vizes hidrogén-peroxid
 és volfrám, molibdén vagy azok fémvegyületének a rea-
 gáltatásával állítunk elő.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jel-
 lemezve*, hogy hidrogén-peroxiddal vizes hidro-
 gén-peroxidot alkalmazunk.

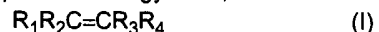
5. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
 hogy az olefinvegyület ciklohexén és a karbonilvegyü-
 let adipinsav.

6. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
 hogy a katalizátorkészítmény regenerált, ismételt fel-
 használatra alkalmazható katalizátorkészítmény.

7. Eljárás (IV) általános képletű karbonilvegyületek
 előállítására,



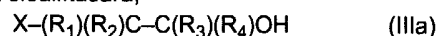
amelyekben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 szubsztituensek azono-
 sak vagy különbözőek, és jelentésük hidrogénatom
 vagy egy szerves maradék, és két geminális csoport,
 vagy R_1 , R_2 , R_3 és R_4 közül két olyan csoport, amelyek
szin-helyzetben vannak, egy kétértékű szerves mara-
 dékot alkothatnak, azzal a megkötéssel, hogy az R_1 -től
 R_4 -ig terjedő szubsztituensek egyidejű hidrogénatom
 jelentése kizárt, *azzal jellemezve*, hogy
 egy (I) általános képletű olefinvegyületet,



amelyben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fentiekben meg-
 adott, reagáltatunk hidrogén-peroxiddal, katalizátorként
 az alábbiak közül legalább az egyiknek az alkalmazá-
 sával:

- volfrám,
- molibdén, vagy
- egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület, amely
 (ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
 (ii) a IIIb, IVb, Vb vagy VIb csoport valamelyik
 elemét tartalmazza, oxigén kizárásával,

0–45 °C hőmérsékleten egy szerves oldószer jelenlété-
 ben reagáltatjuk a (IIIa) általános képletű hidroxidadduk-
 tum-vegyület előállítására,



amelyben X jelentése hidroperoxicsoport, és R_1 – R_4 je-
 lentése a fentiekben megadott, és

a (IIIa) általános képletű hidroxidadduktum-vegyületet
 reagáltatjuk egy katalizátorral, amelyet egy Va, VIII, Ib,
 IIb, IIIb, IVb vagy Vb csoportokba tartozó fém vagy lan-
 tanidafém közül választunk meg, vagy melegtünk.

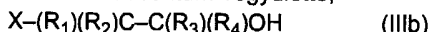
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
 hogy R_1 és R_2 jelentése metilcsoport, R_3 jelentése hid-
 rogénatom, és R_4 jelentése (a) általános képletű cso-
 port, amelyben R_1 alkil-, aril- vagy aralkilcsoportot je-
 lent.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
 hogy a hidroxidadduktum-vegyület (1) képletű vegyület,
 és a karbonilvegyület (3) képletű vegyület.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemez-
 ve*, hogy továbbá egy (IIIa) általános képletű hidroxid-
 duktum-vegyületet redukálunk,



amelyben X jelentése hidroperoxicssoport, és R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy egy szerves maradék, és két geminális csoport, vagy R₁, R₂, R₃ és R₄ közül két olyan csoport, amelyek *szin*-helyzetben vannak, egy kétértékű szerves maradékot alkothatnak, azzal a megkötéssel, hogy az R₁-től R₄-ig terjedő szubsztituensek egyidejű hidrogénatom jelentése kizárt, (IIIb) általános képletű hidroxidadduktum-vegyületté,



amelyben X jelentése hidroxilcsoport és R₁–R₄ jelentése a fentiekben megadott.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy redukálószerként nátrium-tioszulfátot, dimetil-szulfidot vagy trifenil-foszfit alkalmazunk.

12. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az olefinvegyület egy (V) általános képletű vegyület, amelyben R' jelentése alkil-, aril- vagy aralkilcsoport,

a (IIIa) általános képletű hidroxidadduktum-vegyület egy (VI) általános képletű vegyület, amelyben R' jelentése a fentiekben megadott, és

a (IIIb) általános képletű vegyület egy (VII) általános képletű vegyület, ahol R' jelentése a fentiekben megadott.

13. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy R₁ jelentése metilcsoport, R₃ jelentése hidrogénatom, és R₂ és R₄ együttvéve (b) képletű csoportot alkotnak.

14. A (VI) általános képletű hidroxidadduktum-vegyületek, amelyekben R' jelentése alkil-, aril- vagy aralkilcsoport.

15. Az (1) képletű hidroxidadduktum-vegyület.

16. Oxidációs katalizátorkészítmény, amelyet úgy nyerünk, hogy vizes hidrogén-peroxidot

- a) volfrám- vagy molibdén-fémvegyület – amely
(ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
(ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoportba tartozó elemet tartalmaz,

egyikével reagáltatunk, azzal a megkötéssel, hogy a volfrám-fémvegyület a volfrám-karbidtól eltérő.

17. Oxidációs katalizátorkészítmény, amelyet úgy nyerünk, hogy vizes hidrogén-peroxidot

- a) volfrám,
b) molibdén, vagy
c) egy volfrám- vagy molibdén-fémvegyület – amely
(ia) volfrámot vagy (ib) molibdént; és
(ii) a IIIb, IVb vagy Vb csoportba tartozó elemet tartalmaz,

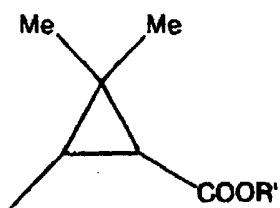
közül legalább az egyikkel reagáltatunk,

amely összetétel egy szerves oldószert tartalmaz, és vízmentes magnézium-szulfát alkalmazásával dehidratálunk.

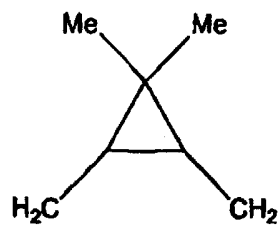
18. A 16. vagy 17. igénypont szerinti oxidációs katalizátorkészítmény, amelyben a fémvegyület volfrám-borid vagy molibdén-borid.

19. A 17. igénypont szerinti oxidációs katalizátorkészítmény, amelyben a szerves oldószert tercier butanol vagy metil-(tercier butil)-éter.

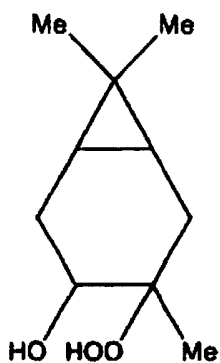
20. A 16–19. igénypontok bármelyike szerinti oxidációs katalizátorkészítmény alkalmazása egy olefinvegyület oxidatív hasítására vagy addíciós reakciójára karbonilvegyület vagy hidroxidadduktum-vegyület előállítására.



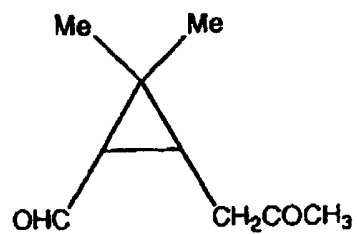
(a)



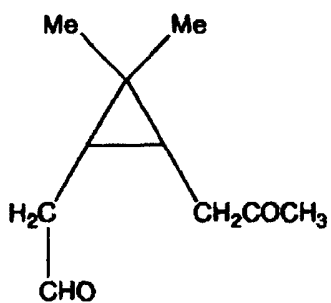
(b)



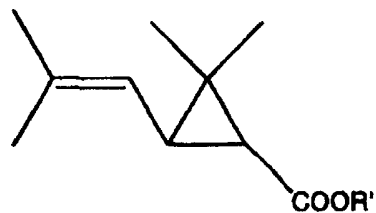
(1)



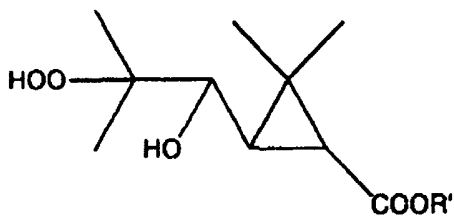
(2)



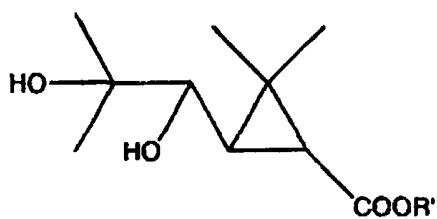
(3)



(V)



(VI)



(VII)