



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200944496 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098108356

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : *C07C407/00 (2006.01)* *C07C409/08 (2006.01)*

(30)優先權：2008/03/18 義大利 MI2008A 000460

(71)申請人：波利麥里歐洲股份有限公司 (義大利) POLIMERI EUROPA S.P.A. (IT)
義大利

(72)發明人：米尼其 法蘭西斯哥 MINISCI, FRANCESCO (IT)；波塔 歐布瑞塔 PORTA, OMBRETTA (IT)；普塔 卡羅 PUNTA, CARLO (IT)；瑞古派羅 法蘭西斯哥 RECUPERO, FRANCESCO (IT)；吉安巴羅堤 克里斯提 GAMBAROTTI, CRISTIAN (IT)；史帕西尼 瑞費利 SPACCINI, RAFFAELE (IT)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

溫和條件下經由有氧氧化作用製備烷基苯類之氫過氧化物之催化方法

CATALYTIC PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROPEROXIDES OF ALKYL BENZENES BY AEROBIC OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS

(57)摘要

一種烷基苯類之氫過氧化物之製備方法，其特徵為在催化系統存在下，使烷基苯與氧反應；該催化系統係由 N-羥基亞胺組合具有盡可能地就地產生之過氧酸結構或雙環氧乙烷結構之過氧化物活化劑所構成。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200944496 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098108356

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07C407/00 (2006.01)

C07C409/08 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/18

義大利

MI2008A 000460

(71)申請人：波利麥里歐洲股份有限公司 (義大利) POLIMERI EUROPA S.P.A. (IT)

義大利

(72)發明人：米尼其 法蘭西斯哥 MINISCI, FRANCESCO (IT)；波塔 歐布瑞塔 PORTA, OMBRETTA (IT)；普塔 卡羅 PUNTA, CARLO (IT)；瑞古派羅 法蘭西斯哥 RECUPERO, FRANCESCO (IT)；吉安巴羅堤 克里斯提 GAMBAROTTI, CRISTIAN (IT)；史帕西尼 瑞費利 SPACCINI, RAFFAELE (IT)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

溫和條件下經由有氧氧化作用製備烷基苯類之氫過氧化物之催化方法

CATALYTIC PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROPEROXIDES OF ALKYL BENZENES BY AEROBIC OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS

(57)摘要

一種烷基苯類之氫過氧化物之製備方法，其特徵為在催化系統存在下，使烷基苯與氧反應；該催化系統係由 N-羥基亞胺組合具有盡可能地就地產生之過氧酸結構或雙環氧乙烷結構之過氧化物活化劑所構成。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

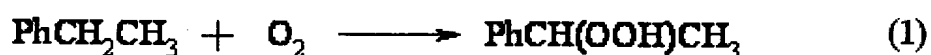
本發明係關於一種在溫和條件下，利用有氧氧化作用製備烷基苯類之氫過氧化物的催化方法。

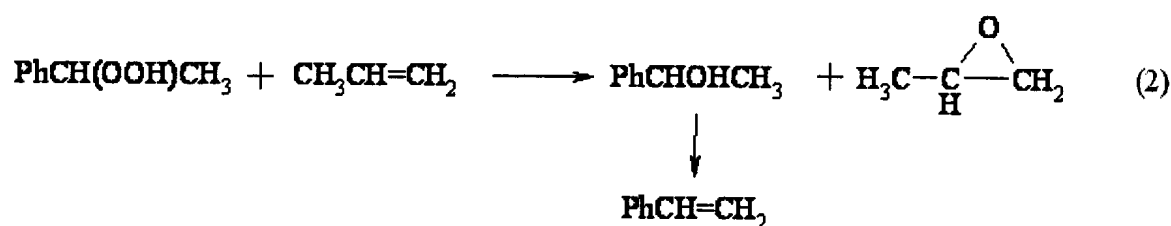
更具體地說，本發明係關於一種對於習知技術方面有顯著地改良之新催化方法，其係在液相的烷基苯中有氧氧化成氫過氧化物，工業上用來置備苯乙烯、環氧丙烷、聯苯二酚、及酮。

使用以 N-羥基亞胺與具有雙環氧乙烷結構或過氧酸結構的過氧化物活化劑組合做為基礎的觸媒，其可得到顯著地改良。以少量脂肪族或芳族醛作為活化劑的使用已被證明是特別重要的，其中該活化劑係就地產生氧化作用之活化作用所需的對應的過氧酸。對於習知技術的主要改良係：(i)關於低反應溫度(30-80°C，相對於在先前所發展的方法所使用之 135-170°C)使用之操作的簡化；(ii)對於氫過氧化物有較高的選擇性(95-99%)；(iii)容易的回收及回收再利用觸媒之可能性，其係仍舊可在低溫下使用，然而同樣的觸媒會在先前所採用的高溫下分解。

【先前技術】

乙苯變成氫過氧化物(見反應式 1)的自氧化作用為製造苯乙烯及環氧丙烷(見反應式 2)的重要方法(美國專利 3,351,635)





另一方面，眾所周知的是異丙苯的氫過氧化物為製造酚及丙酮(霍克法，Hock process)的基本中間產物。然而，對酚的需求正快速的成長當中，其係比對丙酮的需求的成長還快，因此丙酮的生產過剩是可預期的。製造酚的替代方法因而受到極大的關注。尤其，因為可同時得到酚與工業上受到關注的酮(如丁酮、環己酮、環辛酮、及環十二酮)，所以第二丁苯及苯基環己烷的過氧化作用似乎受到適當的關注。

整個過程中，最靈敏的階段為氫過氧化物的產物。非催化之自氧化作用為自由基連鎖反應作用，其係以就地產生的氫過氧化物依序作為自由基連鎖反應引發劑。相對於廣泛用於酚產物的異丙苯自氧化作用而言，乙苯活性較低，而需要有利於氫過氧化物之分解及其更進一步氧化反應(I. Hermans 等人 J. Org. Chem. 2007, 72, 3057)的較高溫度。溫度和轉化率愈低，後者的選擇性將愈大。(美國專利 3,459,810)。

為了中和反應的酸性副產物，在液相中，乙苯的自氧化作用係在鹼性物質(如碳酸鹽或鹼金屬或鹼土金屬之氧化物)的存在下進行。在高溫下形成的後者可促進氫過氧化物的分解，其會減低選擇性，同時致使形成少量抑制氧化

作用的酚(美國專利 2,867,666, 3,592,857, 4,158,022)。

近來，發現 N-羥基亞胺可促進烴類有氧化作用(Y. Ishii 等人 Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 393; F. Minisci 等人 J. Mol. Catal. 2003, 204-205, 63; F. Recupero, C. Punta Chem. Rev. 2007, 107, 3800-3842)，且亦企圖使用此類型觸媒來合成工業上受到關注的乙苯及其他烷基苯的氫過氧化物。

近來的專利(EP 1,520,853 A1)中，據研究報告指出，在鹼金屬衍生物(氫氧化物、氧化物、鹽類)的存在下，經 N-羥基亞胺催化，藉由氧的氧化作用可得到乙苯的氫過氧化物。此專利指出，在 148℃ 溫度下進行時，氫過氧化物的選擇性從 50 到 70%，並具有 10 至 17% 的轉化率。

近來發現與 N-羥基亞胺組合之過氧酸及雙環氧乙烷在非常溫和的條件下，經由異丙苯的有氧化作用，對於具有高度選擇性的異丙苯氫過氧化物之產物具有不可忽視的活性(Minisci 等人 PCT/EP07/008341)。

如今申請人發現該等催化系統對比異丙苯活性低的烷基苯(如乙苯、第二丁苯、及苯基環己烷)的過氧化作用仍具有高效率。

【發明內容】

如申請專利範圍中所述之本發明，其係關於新催化系統之使用，在溫和的溫度及壓力條件下，該系統允許烷基苯和氧氧化成過氫過氧化物，相對於目前在較高溫下操作的工業製程所採用而言，具有高選擇性。

關於本發明的催化系統係由 N-羥基-衍生物所構成，該 N-羥基-衍生物係經具有過氧酸(RCOOOH)結構或雙環氧乙烷 $R_2C(OO)$ 結構(其係在氧化作用時如此使用或「就地」產生)的過氧化衍生物所活化。必須說明的是相對於同時使用兩種成分時所獲得者，使用這兩種成分中單一種時會導致降低氫過氧化物的總產率。再者，經組合 N-羥基亞胺之反應所製造烷基苯類之氫過氧化物，其在此反應條件下無法催化本身之氧化作用。

相對於在其他情況(其他過氧化物或偶氮衍生物之熱分解可產生自由基，而該自由基係啓動由 N-羥基亞胺所催化之氧化作用的自由基的連鎖反應。)(Adv. Synth. Catal. 2001, 243, 809; Adv. Synth. Catal. 2004, 246, 1051; 美國專利 6,720,462)下的典型自由基引發劑而言，過氧酸及雙環氧乙烷的性質係完全不同。實際上，過氧酸及雙環氧乙烷在相同反應溫度下是穩定的，且不會藉由自發分解而產生自由基，但其與 N-羥基-衍生物反應會產生胺氧自由基(nitroxide radical)，該胺氧自由基會與氧產生過氧化作用(Minisci 等人 Tetrahedron Letters 2006, 47, 1421)。

相對於眾所周知的異丙苯之過氧化作用，在酚的工業產品的基礎上，乙苯的過氧化作用很大的難題，有兩個根本的理由：(i)乙苯的二級 C-H 苺基鍵比異丙苯的三級 C-H 苺基鍵的活性低(F. Minisci 等人 J. Mol. Catal. 2003, 204-205, 63)，且上述所有異丙苯的氫過氧化物並沒進一步具有活性的 C-H 鍵，然而乙苯的氫過氧化物具有三級 C-H

苄基鍵，該三級 C-H 苄基鍵比該起始的乙苯之二級 C-H 苄基鍵更具活性 (I. Hermans 等人 J. Org. Chem. 2007, 72, 3057)。因此，增加氫過氧化物的濃度，後者普遍反應產生第二種產物 (主要的為苯乙酮)，其係大大地減少選擇性。另一方面，在高的氧化作用溫度下，如先前專利 (美國專利 2,867,666, 3,459,810, 3,592,857, 及 4,158,022) 所指出的乙苯的氫過氧化物部分地分解促使進一步減少選擇性。

相對於異丙基而言，更具有立體障礙的烷基之烷基苯在有氧過氧化作用時，亦比異丙苯的活性低，主要為立體化學的原因，因此，因為其需要更高的反應溫度而導致低選擇性。

另一方面，依本發明之催化系統的使用係可以在更低溫度下執行，其係可避免氫過氧化物的熱分解，且另一方面則可減少氫過氧化物及起始烷基苯之間的反應性差異，致使在選擇性上可大大的增加 (> 95%，15-20% 的轉化率)。

在 N-羥基-衍生物中，N-羥基亞胺 (特別是 N-羥基酞醯亞胺，其係容易由廉價的工業產品取得，例如鄰苯二甲酸酐及其衍生物) 作為觸媒係特別受到注目。因 N-羥基酞醯亞胺於烷基苯中在反應溫度下溶解度低，故在缺乏溶劑的情況下，N-羥基酞醯亞胺就其本身而言對有氧氧化作用具有合適的催化活性。然而，使用適量的極性溶劑 (如乙腈或丙酮，其在此反應條件下具有抗有氧氧化作用) 係足以溶解少量之 N-羥基酞醯亞胺，其必須用來使具有良好催化活性。

在氧化作用結束，藉由蒸餾移除極性溶劑後，藉由結

晶化可輕易地從反應混合物中回收 N-羥基酞醯亞胺，該 N-羥基酞醯亞胺在反應中殘留量未改變。可用水從剩餘的溶液中萃取少量殘留的觸媒。然而，藉由烷基的導入來改變 N-羥基酞醯亞胺結構以增加親脂性及使觸媒充分溶解，在無溶劑存在下，烷基苯的氧化作用仍可產生，其係無須使用溶劑而能夠具有有效的催化活性。

爲了發揮如本發明所請求的較佳的催化活性，N-羥基酞醯亞胺需要少量由過氧酸或雙環氧乙烷組成的活化劑存在。後者可被如此使用或與前驅物(如適合於過氧酸的脂肪族或芳族醛，適合於雙環氧乙烷的酮與單過硫酸氫鉀)一起始用。最方便的活化劑爲醛類，在此操作條件下係可藉由氧緩慢地氧化該醛類使其變成過氧酸，然而酮卻需要單過硫酸鹽的存在來產生雙環氧乙烷。上述係在烷基芳香烴化合物的有氧氧化作用中，欲使用 N-羥基酞醯亞胺與醛組合，然而該嘗試並不會產生任何氫過氧化物的蹤跡(Chem. Commun. 1997, 447)。

該氧化作用較佳係在溫度範圍從 30 到 80°C 下與 N-羥基-衍生物進行反應，其中相對於烷基苯(反應物，substrate)而言，該 N-羥基-衍生物的量較佳範圍從 0.2mol% 到 5mol%。

用來當活化劑(就地製備)的前驅物醛類的量較佳範圍從 0.2mol% 到 10mol%。爲了得到氫過氧化物之選擇性 >90%，較合適的係保持烷基苯的轉化率 <30%。

【實施方式】

某些實例係用來作爲說明之目的，但是決非限制本發

明所請求之方法的可能性。

實例 1

200 毫莫耳 (25 ml) 的乙苯、4 毫莫耳的乙醛、及 4 毫莫耳的 N-羥基酞醯亞胺於 25 ml 乙腈之溶液，在常壓、60℃、氧的環境下攪拌 6 小時。¹H-NMR 及 HPLC 分析顯示 15% 之乙苯轉化率，並有 97% 之氫過氧化物選擇性。呈現相當量之唯一的副產物為苯乙酮 (<3%)，而 N-羥基酞醯亞胺係容易回收，其係藉由蒸餾乙腈 (可再利用) 及以水萃取剩餘的氫過氧化物之乙苯溶液來回收再利用。

實例 2

採用如實例 1 所示之步驟，而無添加 N-羥基酞醯亞胺。乙苯轉化率為 15%，並有 30% 之氫過氧化物選擇性、40% 之苯乙酮選擇性，及 30% 之乙醇選擇性。

實例 3

採用如實例 1 所示之步驟，而無添加乙醛。乙苯轉化率為 < 5%。

實例 4

採用如實例 1 所示之步驟，並使用丙醛取代乙醛。乙苯轉化率為 16%，並有 97% 之氫過氧化物選擇性、3% 之苯乙酮選擇性。

實例 5

在 80℃ 下採用如實例 1 所示之步驟，並使用苯甲醛取代乙醛。乙苯轉化率為 17%，且氫過氧化物及苯乙酮選擇性分別為 95% 及 5%。

實例 6

40 毫莫耳的乙苯、0.4 毫莫耳的 N-羥基酞醯亞胺、及 4 毫莫耳的苯甲醛於 5ml 丙酮之溶液，在常壓、68℃、氧的環境下攪拌 6 小時。乙苯轉化率為 11%，並有 87%之氫過氧化物選擇性、13%之苯乙酮選擇性。

實例 7

2% N-羥基酞醯亞胺的 4-羧酸之月桂酯，及 2%之丙醛於 5 ml 乙苯之溶液，在常壓、60℃、氧的環境下攪拌 24 小時。乙苯轉化率為 11%，且氫過氧化物及苯乙酮選擇性分別為 90%及 10%。

實例 8

200 毫莫耳 (25ml) 的乙苯，及 4 毫莫耳的 N-羥基酞醯亞胺於 25 ml 乙腈之溶液，在常壓、60℃、氧的環境下攪拌 6 小時。乙苯轉化率為 11%，且氫過氧化物及苯乙酮選擇性分別為 92%及 8%。

實例 9

64.3 毫莫耳 (10ml) 的第二丁苯、3.12 毫莫耳的丙醛、及 0.64 毫莫耳的 N-羥基酞醯亞胺於 3.75 ml 乙腈之溶液，在常壓、70℃、氧的環境下攪拌 24 小時。¹H-NMR 及 HPLC 分析顯示 21%之第二丁苯轉化率，並有 97%之氫過氧化物選擇性。出現唯一的副產物為 2-苯基-2-丁醇 (3%)。蒸餾乙腈，且不變的 N-羥基酞醯亞胺大多沉澱，並藉由過濾來回收。少部分的觸媒可藉由水從剩餘的第二丁苯溶液中萃取回收。可回收觸媒總量的 90%。

實例 10

採用如實例 9 所示之步驟，並使用苯基環己烷取代第二丁苯。轉化率為 17%，並有 99%之氫過氧化物選擇性。回收 90%不變的之 N-羥基酞醯亞胺。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1095113B

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 981 083 56

C07C 407/00 (2006.01)

※申請日： 98.7.16

※IPC 分類： C07C 407/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

溫和條件下經由有氧氧化作用製備烷基苯類之氫過氧化物之催化方法
CATALYTIC PROCESS FOR THE PREPARATION OF
HYDROPEROXIDES OF ALKYL BENZENES BY AEROBIC OXIDATION
UNDER MILD CONDITIONS

二、中文發明摘要：

一種烷基苯類之氫過氧化物之製備方法，其特徵為在催化系統存在下，使烷基苯與氧反應；該催化系統係由 N-羥基亞胺組合具有盡可能地就地產生之過氧酸結構或雙環氧乙烷結構之過氧化物活化劑所構成。

三、英文發明摘要：

Process for the preparation of hydroperoxides of alkyl-benzenes characterized by the fact that the alkylbenzene reacts with oxygen in the presence of a catalytic system consisting of an N-hydroxyimide associated with a peroxide activator having a peracid or dioxirane structure, possibly generated in situ.

七、申請專利範圍：

- 1.一種烷基苯類之氫過氧化物之製備方法，其特徵為在催化系統存在下，使烷基苯與氧反應；該催化系統由 N-羥基亞胺組合具有盡可能地就地產生之過氧酸結構或雙環氧乙烷結構之過氧化物活化劑所構成。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該 N-羥基亞胺係在由乙腈、丙酮、或碳酸二甲酯之中所選出的溶劑存在下，由可溶於其中之 N-羥基酞醯亞胺所構成。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該觸媒係在無溶劑存在下，由 N-羥基酞醯亞胺烷機衍生物所構成。
- 4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項中之製備方法，其中該具有過氧酸結構之過氧化物活化劑係為由對應的脂肪族或芳族醛就地產生。
- 5.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中反應溫度範圍從 30℃ 至 80℃。
- 6.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中相對於烷基苯而言，N-羥基亞胺使用量範圍從 0.2 莫耳 % 至 10 莫耳 %。
- 7.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中該過氧酸或雙環氧乙烷係被用來當作活化劑，相對於烷基苯而言，該活化劑量之範圍從 0.1 莫耳 % 至莫耳 5 %。
- 8.如申請專利範圍第 4 項之製備方法，其中相對於烷基苯而言，該脂肪族或芳族醛的使用量較佳為範圍從 0.5 % 至 10 % 莫耳。

- 9.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中烷基苯之轉化率較佳為維持在 10%至 30%。
- 10.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中乙苯係作為過氧化作用之反應物 (substrate)。
- 11.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中第二丁苯係作為過氧化作用之反應物。
- 12.如上述申請專利範圍中任一項中之製備方法，其中環烷基苯係作為過氧化作用之反應物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。