

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 408 440 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

730/99

(51) Int. Cl.⁷: **C07B 33/00**

(22) Anmeldetag:

26.04.1999

(42) Beginn der Patentdauer:

15.04.2001

(45) Ausgabetag:

26.11.2001

(56) Entgegenhaltungen:

US 4600023A JP 62-263141A

(73) Patentinhaber:

DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) **SINGLET SAUERSTOFF OXIDATION VON ORGANISCHEN SUBSTANZEN**

B

(57) Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels $^1\text{O}_2$, bei welchem organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch davon in Gegenwart eines Lanthanides als Katalysators mit 30-70%igem H_2O_2 versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von H_2O_2 zu Wasser und $^1\text{O}_2$ die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.

AT 408 440 B

Die einzige Singlet Sauerstoff Oxidation ($^1\text{O}_2$ -Ox), die zur Zeit industriell durchgeführt wird, ist die photochemische $^1\text{O}_2$ -Ox, bei welcher der $^1\text{O}_2$ auf photochemischem Weg generiert wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist durch die hohen Kosten der benötigten photochemischen Einrichtungen, sowie durch eine beschränkte Lebensdauer gegeben. Die benötigten Lampen degenerieren durch Verschmutzung der Glasoberfläche relativ rasch während der Oxidation. Außerdem eignet sich dieses Verfahren nicht für gefärbte Substrate. Das Verfahren ist eigentlich nur für Feinchemikalien geeignet, die im kleineren Maßstab hergestellt werden (La Chimica e l'Industria, 1982, Vol. 64, Seite 156).

Aus diesem Grund wurde versucht andere Verfahrensvarianten für die $^1\text{O}_2$ -Ox zu finden, die für die $^1\text{O}_2$ -Ox von nicht-wasserlöslichen, hydrophoben organischen Substraten geeignet sind.

In J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, 975 wird beispielsweise die klassische "dark" $^1\text{O}_2$ -Ox beschrieben, bei welcher $^1\text{O}_2$ nicht photochemisch sondern chemisch generiert wird. Dabei werden hydrophobe Substrate mittels eines Hypochlorit/ H_2O_2 -Systems in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel oxidiert. Dieses Verfahren hat jedoch lediglich einige synthetische Anwendungen gefunden, da viele Substrate in dem benötigten Medium nur schwer löslich sind. Die Einsatzmöglichkeit ist außerdem aufgrund von Nebenreaktionen zwischen Hypochlorit und Substrat oder Lösungsmittel ziemlich eingeschränkt. Außerdem wird in der Gasphase ein großer Teil des $^1\text{O}_2$ deaktiviert. Weiters ist dieses Verfahren nicht für den industriellen Maßstab geeignet, da es im organischen Medium zur Anlagerung des Hypochlorits an H_2O_2 kommt und ein großer Überschuss an H_2O_2 zur Unterdrückung der Nebenreaktion von Substrat mit Hypochlorit benötigt wird. Ein zusätzlicher Nachteil ergibt sich durch das Anfallen stöchiometrischer Salzmen gen.

Eine Variante der "dark" $^1\text{O}_2$ -Ox, die nicht auf Hypochlorit basiert und somit obige Nachteile zum Teil vermeiden soll, ist beispielsweise aus J. Org. Chem., 1989, **54**, 726 oder J. Mol. Cat. 1997, **117**, 439 bekannt, wonach einige wasserlösliche organische Substrate mit H_2O_2 und einem Molybdatkatalysator in Wasser als Lösungsmittel oxidiert werden. Gemäß Membrane Lipid Oxid. Vol. II, 1991, 65 ist die $^1\text{O}_2$ -Ox von wasserunlöslichen, organischen Substraten mit dem Molybdat/ H_2O_2 -System schwierig, da angenommen wurde, dass keines der üblichen Lösungsmittel geeignet ist, die von Molybdat katalysierte Disproportionierung von H_2O_2 in Wasser und $^1\text{O}_2$ aufrecht zu erhalten. Die Verwendung von Molybdän-Katalysatoren bringt jedoch auch andere Nachteile mit sich. So katalysieren sie neben der H_2O_2 -Disproportionierung auch andere, unerwünschte Oxidationen von manchen Substraten. Allylalkohole können beispielsweise nicht effektiv mit dem Molybdat/ H_2O_2 -System peroxidiert werden, da diese Substanzgruppe von Molybdän in Gegenwart von H_2O_2 epoxidiert wird. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatoren ist der relativ geringe pH-Bereich in dem diese funktionieren. Diese Katalysatoren können nur im basischen Bereich zwischen pH 9 und pH 12 eingesetzt werden, die Verwendung dieses Systems ist demnach nicht geeignet für saure Bedingungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, Katalysatoren für die H_2O_2 -Disproportionierung für "dark" $^1\text{O}_2$ -Ox zu finden, die in einem breiten pH-Bereich effektiv sind, insbesondere auch im sauren Bereich und die keine unerwünschten Nebenreaktionen, wie etwa die Epoxidierung von allylischen Alkoholen, neben der H_2O_2 -Disproportionierung katalysieren.

Unerwarteterweise wurde nun gefunden, dass Lanthaniden als Katalysatoren sowohl im basischen als auch im sauren Bereich effektiv sind, wobei unerwünschte Nebenreaktionen bei deren Verwendung nicht oder in deutlich geringerem Ausmaß auftreten. Unerwarteterweise sind diese Katalysatoren auch in heterogener Form aktiv, sodass deren Rückgewinnung aus dem Reaktionsgemisch auf einfacherem Weg erfolgen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels $^1\text{O}_2$, das dadurch gekennzeichnet ist, dass organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in Wasser, in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser-Lösungsmittel-Gemischen in Gegenwart eines Lanthanids als Katalysator mit 30-70%igem H_2O_2 versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von H_2O_2 zu Wasser und $^1\text{O}_2$ die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oxidation von organischen Substraten, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren.

Als Substrat können demnach folgende Verbindungen eingesetzt werden: Olefine, die eine

oder mehrere, d.h. bis zu 10, bevorzugt bis zu 6, besonders bevorzugt bis zu 4 C=C-Doppelbindungen enthalten; elektronenreiche Aromaten, wie C₆-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzole; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10, bevorzugt bis 6, besonders bevorzugt bis 4 aromatischen Ringen; Sulfide, wie etwa Alkylsulfide, 5 Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, wie beispielsweise C₄-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Furane, C₄-C₅₀ bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Pyrrole, C₄-C₅₀ bevorzugt bis C₃₀ besonders bevorzugt bis C₂₀ Thiophene. Die Substrate können dabei einen oder mehrere Substituenten, wie Halogen (F, Cl, Br, J), Cyanid, Carbonylgruppen, 10 Hydroxylgruppen, C₁-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Alkoxygruppen, C₁-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Alkylgruppen, C₆-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Arylgruppen, C₂-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀ besonders bevorzugt bis C₂₀ Alkenylgruppen, 15 C₂-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Alkinylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen, aufweisen. Weiters können die Substrate substituiert sein mit einem oder mehreren NR¹R²-Resten, in denen R₁ oder R₂ gleich oder verschieden sein können und H; C₁-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀ besonders bevorzugt bis C₂₀ Alkyl; Formyl; C₂-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀ besonders bevorzugt bis C₂₀ Acyl; C₇-C₅₀, bevorzugt bis C₃₀, besonders bevorzugt bis C₂₀ Benzoyl bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam einen Ring bilden können, wie z.B. in einer Phthalimidogruppe. 20

Beispiele für geeignete Substrate sind: 2-Buten; Isobuten; 2-Methyl-1-butene; 2-Hexen; 1,3-Butadien; 2,3-Dimethylbuten; $\Delta^{9,10}$ -Octalin, 2-Phthalimido-4-Methyl-3-penten; 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien; 2,4-Hexadien; 3-Methyl-2-butene-1-ol; 4-Methyl-3-penten-2-ol; 2-Amino-4-methyl-3-penten; 2-Chlor-4-methyl-3-penten; 2-Brom-4-methyl-3-penten; 1-Trimethylsilylcyclohexen; 2,3-Dimethyl-2-butene-*para*-tolylsulfon; 2,3-Dimethyl-2-butene-*para*-tolylsulfoxid; *N*-Cyclohexenylmorpholin; 2-Methyl-2-norbornen; Terpinolen; α -Pinen; β -Pinen; β -Citronellol; Ocimen; Citronellol; Geraniol; Farnesol; Terpinen; Limonen; *trans*-2,3-Dimethylacrylsäure; α -Terpinen; Isopren; Cyclopentadien; 1,4-Diphenylbutadien; 2-Ethoxybutadien; 1,1'-Dicyclohexenyl; Cholesterol; Ergosterolacetat; 5-Chlor-1,3-cyclohexadien; 3-Methyl-2-butene-1-ol; 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-ol; Phenol, 1,2,4-Trimethoxybenzol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 1,4-Dimethylnaphthalen, Furan, Furfurylalcohol, Furfural, 2,5-Dimethylfuran, Isobenzofuran, Dibenzylsulfid, (2-Methyl-5-*tert*-butyl)phenylsulfid u.s.w.

Aus den Substraten wird durch die erfindungsgemäße Oxidation das korrespondierende Oxidationsprodukt erhalten. Aus Alkenen, (polycyclischen) Aromaten oder Heteroaromaten werden insbesondere Hydroperoxide oder Peroxide erhalten, die unter den Reaktionsbedingungen zu Alkoholen, Epoxiden, Acetalen oder Carbonylverbindungen, wie Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren oder Ester weiter reagieren können, wenn das Hydroperoxid oder das Peroxid nicht stabil ist.

Die erfindungsgemäße Oxidation erfolgt in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel.

40 Geeignete Lösungsmittel sind demnach Wasser, C₁-C₈-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, i-Butanol; Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylenkarbonat.

Bevorzugt werden Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid oder Dimethylformamid als Lösungsmittel eingesetzt.

45 Die Reaktion kann auch in einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch oder in einem Gemisch obiger organischer Lösungsmittel durchgeführt werden.

Dem Lösungsmittel-Substrat-Gemisch wird als heterogener oder homogener anorganischer Katalysator ein Metall, nämlich ein Lanthanid zugesetzt. Geignete Lanthaniden sind Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium und Lutetium, sowie die sogenannten Pseudo-Lanthaniden Scandium und Yttrium. Bevorzugt wird Lanthan eingesetzt. Das Metall kann dabei in für $^1\text{O}_2$ -Oxidationen üblichen Formen, beispielsweise als Oxid, Oxokomplex, Nitrat, Carboxylat, Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Fluorid, Sulfat, Tetrafluorborat, u.s.w., vorliegen. Homogenen, löslichen Formen des Katalysators kann gegebenenfalls ein Hydroxid, beispielsweise NaOH, KOH, u.s.w., zugegeben werden, sodass ein heterogener, aktiver Katalysator erhalten wird.

Die Menge an eingesetztem Katalysator hängt vom eingesetzten Substrat ab und liegt zwischen 1 und 50 mol%, bevorzugt zwischen 5 und 25 mol%.

Anschließend erfolgt die Zugabe von 30-70%igem, bevorzugt 40-60%igem H₂O₂. Bevorzugt wird H₂O₂ langsam oder portionsweise dem Reaktionsgemisch aus Lösungsmittel, Substrat und Katalysator zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch gerührt wird. Es ist auch möglich zuerst nur einen Teil des H₂O₂ zu einer löslichen Form des gewählten Katalysators, anschließend ein Hydroxid, wie etwa NaOH, KOH u.s.w., und danach die restliche Menge an H₂O₂ zuzugeben.

Der Verbrauch an H₂O₂ ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vom eingesetzten Substrat abhängig. Für reaktive Substrate werden bevorzugt 2 bis 3 Äquivalente an H₂O₂ benötigt, während weniger reaktive Substrate bevorzugt mit 3 bis 10 Äquivalenten an H₂O₂ umgesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0 und 50°C, bevorzugt zwischen 15 und 35°C. Wird die Reaktion in Wasser durchgeführt, so hängt der pH-Wert des Reaktionsgemisches von dem gewählten Substrat ab. Der pH -Wert liegt dabei zwischen 0 und 14, bevorzugt zwischen 4 und 14. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches kann dabei wenn notwendig je nach Bedarf mit üblichen basischen oder sauren Zusätzen eingestellt werden.

Der Reaktionsverlauf kann mittels UV-Spektroskopie oder mittels HPLC verfolgt werden. Nach beendeter Reaktion, d.h. nach 1 bis 30 Stunden je nach Reaktionsbedingungen, erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Abtrennung des Katalysators durch übliche Methoden. Insbesondere bei Verwendung eines heterogenen Katalysators ist die Abtrennung desselben sehr einfach durch simples Abfiltrieren ODER ZENTRIFUGIEREN möglich, wodurch das Recyclieren des Katalysators ebenfalls vereinfacht wird.

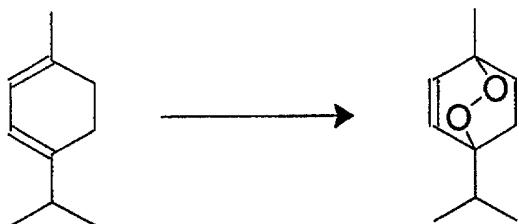
Das verbleibende Endprodukt kann gegebenenfalls mittels Umkristallisieren, Extrahieren oder Destillation gereinigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Oxidation einer Vielzahl von Verbindungen. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren demnach zur Oxidation von ungesättigten organischen Verbindungen, wie Allylalkohole, ungesättigten Aminen, wie Allylaminen, Terpenen, beispielsweise α -Terpinen und Citronellol, aromatischen Polycyclen, Steroiden, Furanen, Cyclopentadienen, Phenolen u.s.w., und allgemein für alle Verbindungen die mit $^1\text{O}_2$ reagieren.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die gewünschten Endprodukte in hohen Ausbeuten von bis zu 100% mit hoher Reinheit erhalten.

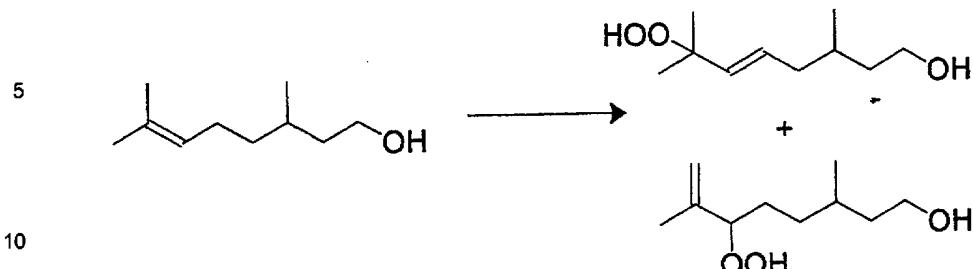
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dabei durch die einfache Prozessführung aus, die sich bestens für den industriellen Maßstab eignet, da sie in einfachen Mehrzweckanlagen und mit einfachen Aufarbeitungsschritten erfolgen kann und für ein breites Spektrum an Substraten angewendet werden kann.

Beispiel 1: Oxidation von α -Terpinen



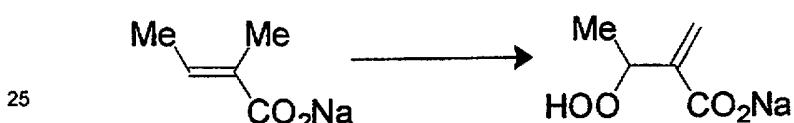
Zu einer Lösung von 325 µl α -Terpinen und 143,6 mg La(NO₃)₃.xH₂O in 4 ml Methanol wurden bei 30°C nacheinander 230 µl H₂O₂ (50%) und 200 µl 5M NaOH zugegeben, worauf sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 3,5 Stunden und nach 21 Stunden wurden dem Gemisch 2 weitere 230 µl-Portionen H₂O₂ (50%) zugesetzt. Nach 24,5 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und die Lösung dekantiert vom Katalysator. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und der Rückstand gelöst in CDCl₃ und analysiert mit NMR. Das Reaktionsgemisch wurde auch mittels HPLC (MeOH/H₂O 90/10; 260 nm) analysiert. Die Analysen ergaben eine Conversion von 100% und eine Ausbeute von >90% an Ascaridol.

Beispiel 2: Oxidation von β -Citronellol



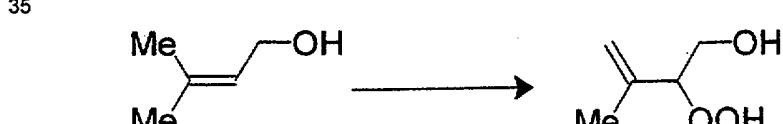
Zu einer Lösung von 391 mg β -Citronellol und 163 mg La(NO₃)₃.xH₂O in 5 ml Methanol wurden bei 25°C nacheinander 300 μ l H₂O₂ (50%) und 200 μ l 5M NaOH zugegeben, worauf sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 1,3 Stunden und nach 4,0 Stunden wurden dem Gemisch 2 weitere 300 μ l-Portionen H₂O₂ (50%) zugesetzt. Nach 5,75 Stunden wurde das Reaktionsgemische mittels HPLC analysiert (MeOH/H₂O 70/30 v/v; 200 nm). Die Analyse ergab eine Conversion von 61% mit einer Ausbeute von sekundärem Hydroperoxid von 24% und einer Ausbeute von tertiärem Hydroperoxid von 37%.

Beispiel 3: Oxidation von 2-Methyl-2-Butensäure Natrium Salz



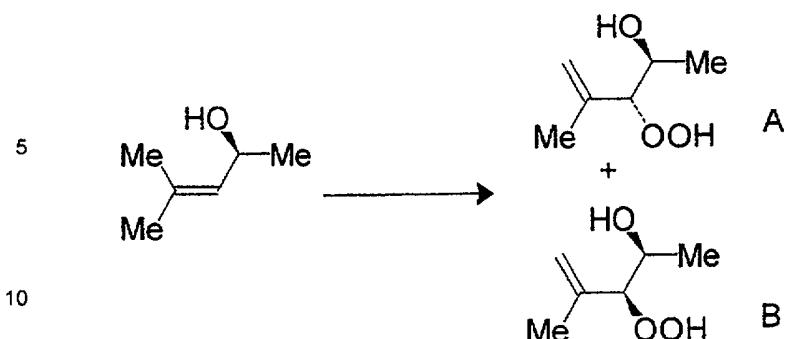
Zu einer Lösung von 50 mg 2-Methyl-2-Butensäure Natrium Salz und 138 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 4 ml D_2O wurde bei 25°C 150 μl H_2O_2 (50%) zugegeben, worauf sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 0,75 Stunden und nach 2,0 Stunden wurden dem Gemisch 2 weitere 150 μl -Portionen H_2O_2 (50%) zugesetzt. Nach 3,3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mittels NMR analysiert. Die Analyse ergab eine Conversion von 48% mit einer Hydroperoxid Ausbeute von 48%.

Beispiel 4: Oxidation von 3-Methyl-2-Buten-1-ol



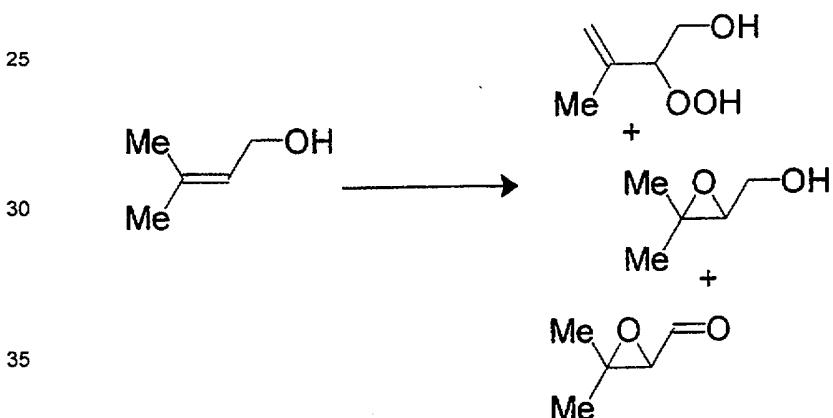
Zu einer Lösung von 215 mg 3-Methyl-2-Buten-1-ol und 163 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Methanol wurden bei 25°C nacheinander 300 µl H₂O₂ (50%) und 200 µl 5M NaOH zugegeben, worauf sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 1,0 Stunde und nach 4,3 Stunden wurden dem Gemisch 2 weitere 300 µl-Portionen H₂O₂ (50%) zugesetzt. Nach 6,0 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und die Lösung dekantiert vom Katalysator. Das Lösungsmittel wurde evapiert, und der Rückstand gelöst in CDCl₃ und analysiert mit NMR. Die Analyse ergab eine Conversion von 100% mit einer Ausbeute von Hydroperoxid von 70%.

Beispiel 5: Oxidation von Mesitylol



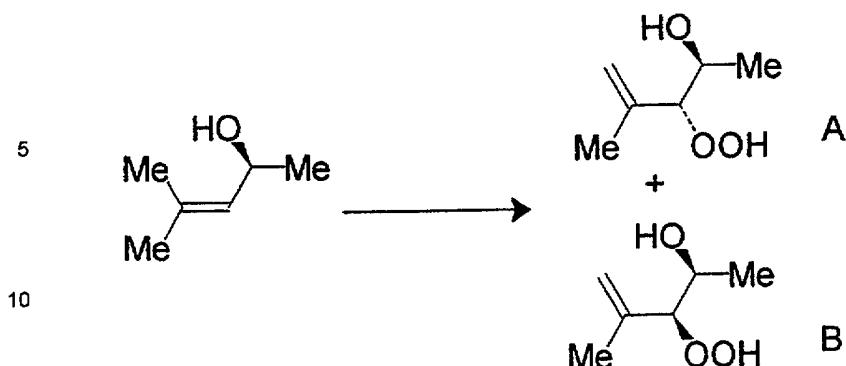
Zu einer Lösung von 257 mg Mesitylol und 163 mg La(NO₃)₃.xH₂O in 5 ml Methanol wurden bei 25°C nacheinander 300 µl H₂O₂ (50%) und 200 µl 5M NaOH zugegeben, worauf sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 1,0 Stunde und nach 4,3 Stunden wurden dem Gemisch 2 weitere 300 µl-Portionen H₂O₂ (50%) zugesetzt. Nach 6,0 Stunden wurde das Reaktionsgemische zentrifugiert und die Lösung dekantiert vom Katalysator. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und der Rückstand gelöst in CDCl₃ und analysiert mit NMR. Die Analyse ergab eine Conversion von 100% mit einer Ausbeute von Hydroperoxid A von 62% und einer Ausbeute von Hydroperoxid B von 38%.

Vergleichsversuch: Oxidation von 3-Methyl-2-Buten-1-ol mit Natrium Molybdat als Katalysator



Zu einer Suspension von 100 ml 3-Methyl-2-Buten-1-ol und 121 mg Na₂MoO₄.4H₂O in 5 ml Methanol wurde bei 25°C 100 µl H₂O₂ (50%) zugegeben, worauf eine klare orange-rote Lösung entstand. Nach 21 Minuten, 42 Minuten, 60 Minuten, 86 Minuten, 120 Minuten, 144 Minuten, 206 Minuten, 224 Minuten, 270 Minuten, 300 Minuten und 333 Minuten wurden dem Gemisch 11 weitere 100 µl-Portionen H₂O₂ (50%) zugesetzt. Nach 6,5 Stunden wurde das Reaktionsgemische zentrifugiert und die Lösung dekantiert vom Katalysator. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und der Rückstand gelöst in CDCl₃ und analysiert mit NMR. Die Analyse ergab eine Conversion von 100% mit einer Ausbeute von Hydroperoxid von 31%, von Epoxyalkohol von 59%, und von Epoxyaldehyd von 10%.

Vergleichsversuch: Photo-oxygenierung von Mesitylol



Durch eine Lösung von 40 mg Mesitylol und einer Spur Methylen Blau in 4 ml CD₃OD wurde bei -10°C Sauerstoff geleitet unter Bestrahlung mit einer Na-Lampe. Nach 3,0 Stunden wurde die Lösung analysiert mit NMR. Die Analyse ergab eine Conversion von 100% mit einer Ausbeute von Hydroperoxid A von 65% und einer Ausbeute von Hydroperoxid B von 35%.

PATENTANSPRÜCHE:

- 25 1. Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels $^1\text{O}_2$, dadurch gekennzeichnet, dass organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch in Gegenwart eines Lanthanids als Katalysators mit 30-70%igem H_2O_2 versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von H_2O_2 zu Wasser und $^1\text{O}_2$ die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, Olefine, die 1 bis 10 C=C-Doppelbindungen enthalten; $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzole; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10 aromatischen Ringen; Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie $\text{C}_4\text{-C}_{60}$ Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, die unsubstituiert sein können oder ein- oder mehrfach mit Halogenen, Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ Alkoxygruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ Alkylgruppen, $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ Arylgruppen, $\text{C}_2\text{-C}_{50}$ Alkenylgruppen, $\text{C}_2\text{-C}_{50}$ Alkinylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen oder mit einem oder mehreren NR^1R^2 -Resten, in denen R_1 oder R_2 gleich oder verschieden sein können und H; $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ Alkyl; Formyl; $\text{C}_2\text{-C}_{50}$ Acyl; $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ Benzoyl bedeuten, wobei R^1 und R^2 auch gemeinsam einen Ring bilden können, substituiert sein können, eingesetzt werden.

40 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Wasser, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkohole, Ethylenglykol, Propylen glykol, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylenkarbonat oder Mischungen davon verwendet werden.

45 4. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylen glykol, Propylen glykol, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid verwendet werden.

50 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren basierend auf Lanthaniden in Form von Oxiden, Oxokomplexen, Nitraten, Carboxylaten, Hydroxiden, Carbonaten, Chloriden, Fluoriden, Sulfaten oder Tetrafluorboraten eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lanthaniden Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium und Lutetium, sowie die Pseudo-Lanthaniden Scandium und Yttrium eingesetzt werden.

55 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass homogene, lösliche Formen des Katalysators durch Zugabe eines Hydroxids in eine heterogene, aktive Form des

Katalysators umgewandelt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat 2 bis 10 Äquivalente an H₂O₂ eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit von eingesetzten Lösungsmittel, Substrat und Katalysator ein pH-Wert zwischen 0 und 14 eingestellt wird.

10

KEINE ZEICHNUNG

15

20

25

30

35

40

45

50

55