

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 16.11.2000

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 19.11.1999

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1999/2113

(33) Země priority: CH

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 15.05.2002
(Věstník č. 5/2002)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4299

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 45/30

C 07 F 9/59

C 07 F 9/6581

C 08 G 79/02

(71) Přihlašovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH;

(72) Původce:

Sommerlade Reinhard, Freiburg, DE;
Grützmacher Hansjörg, Wettswil, CH;
Boulmaâz Souâd, Birsfelden, CH;

(74) Zástupce:

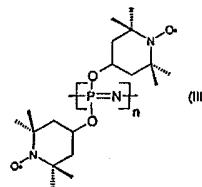
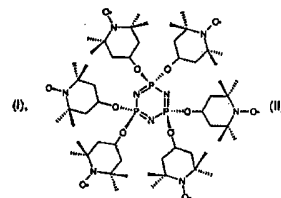
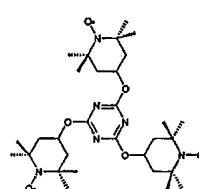
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob selektivní oxidace alkoholů za použití
snadno odstranitelných nitroxylových radikálů**

(57) Anotace:

Způsob selektivní oxidace alkoholů na ketony nebo aldehydy pomocí halogenanu alkalického kovu za alkalických podmínek, který zahrnuje oxidaci v přítomnosti heterogenního oxidačního katalyzátoru, který je nerozpustný v reakčním médiu a je vybraný ze skupiny, kterou tvoří sloučeniny I, II, III, kde n je číslo 3 až 3000, nebo 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, který je 4-oxy-vázaný k Merrifieldovu polymeru. Nové sloučeniny vzorce II a III a použití výše popsaného oxidačního katalyzátoru pro oxidaci alkoholů.



Způsob selektivní oxidace alkoholů za použití snadno odstranitelných nitroxylových radikálů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu selektivní oxidace alkoholů na aldehydy a ketony za použití snadno odstranitelného heterogenního oxidačního katalyzátoru obsahujícího nitroxylový radikál a za použití halogenanu alkalického kovu jako oxidačního činidla.

Dosavadní stav techniky

Alkoholy jsou jedním z nejvýznamnějších stavebních bloků v organické syntéze. Protože existuje velké množství způsobů přípravy primárních a sekundárních alkoholů, jsou tyto sloučeniny ideálními výchozími látkami pro výrobu aldehydů, ketonů a karboxylových kyselin. Obvyklými oxidačními činidly jsou látky na bázi těžkých kovů, například sloučeniny šestimocného chrómu, čtyřmocného olova a ruthenia, sloučeniny hořčíku a vanadu, peroxykyseliny, aktivovaný dimethylsulfoxid (DMSO) a hypervalentní sloučeniny jodu.

Při těchto způsobech oxidace je nejdůležitější selektivita. Další funkční skupiny přítomné v molekule, jako jsou například dvojné vazby, by se za použitých podmínek neměly měnit. Často je potřeba oxidovat sekundární alkoholovou skupinu vedle primární a naopak, aniž by došlo k ovlivnění druhé funkční skupiny. Při syntéze aldehydů z primárních alkoholů často jako vedlejší produkty oxidační reakce vznikají karboxylové kyseliny (přeoxidování) a oxidace 1,2-diolů nebo α -hydroxyketonů je často provázena štěpením vazby C-C. Další nevýhodou mnoha oxidačních činidel je, že se s nimi často relativně těžko manipuluje nebo je obtížné je připravit; činidla obsahující těžké kovy jsou dále v mnoha případech velmi toxická a ekologicky

velice škodlivá. Nakonec však má v případě, že se uvažuje průmyslové použití, největší význam cena oxidační metody.

Je známo, že se primární a sekundární alkoholy mohou převést na odpovídající karbonylové sloučeniny za použití vodného roztoku chlornanu sodného v přítomnosti katalytického množství organického nitroxylového radikálu (A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis*, 1996, 1153).

Dosud se tyto reakce, zejména když se použil 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), převážně prováděly v homogenní fázi. Reakce se prováděly buď stechiometricky nebo katalyticky vzhledem k TEMPO nebo ke vznikajícím oxidačním produktům. Zpracování reakčních produktů vznikajících při těchto způsobech bylo často nepříjemné a obtížné, protože se muselo vynaložit velké úsilí pro odstranění katalyzátoru a jeho doprovodných produktů.

Dosud nebyl popsán způsob oxidace, při kterém by se využívaly imobilizované nebo snadno odstranitelné nitroxylové sloučeniny.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že se alkoholy mohou reagovat s chlornanem sodným jako oxidačním činidlem za vzniku odpovídajících karbonylových sloučenin v dobrém výtěžku za použití určitých vysokomolekulárních nebo oligomerních 2,2,6,6-piperidin-1-oxylů zakotvených na polymeru jako katalyzátorů.

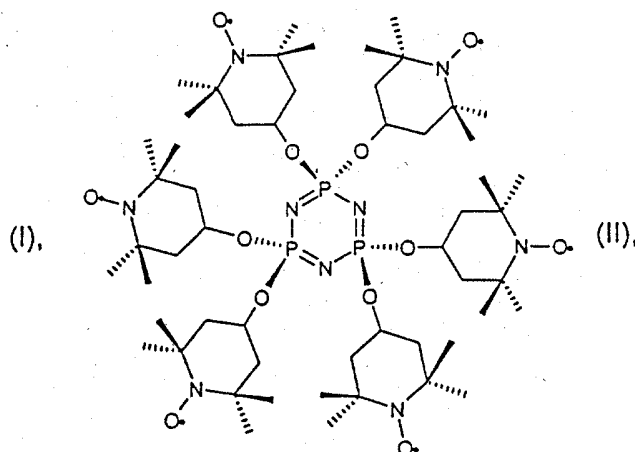
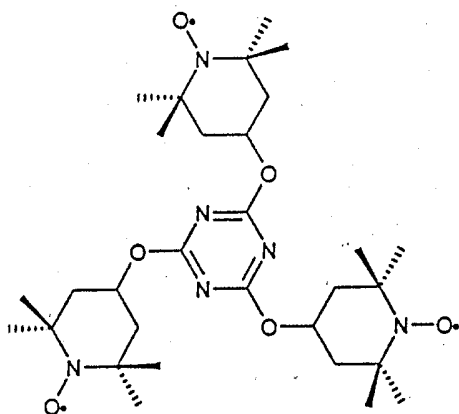
Alifatické 1,3-dioly se mohou přímo reagovat v přítomnosti aldehydu nebo ketonu za vhodných experimentálních podmínek v bazickém médiu za vzniku odpovídajících cyklických acetalů a ketalů (1,3-dioxanů). 1,5-Dioly se za experimentálních podmínek reagují za vzniku tetrahydropyran-2-olů nebo jejich etherů nebo za vzniku tetrahydropyran-2-onů (δ -valerolaktonů). Hydroxylové

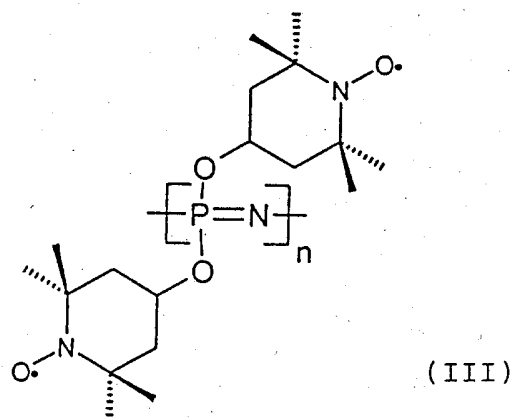
skupiny v poloze α vzhledem ke karboxylové funkční skupině nereagují.

Přidání bromidu, které v případě oxidace za použití systému chlornan/TEMPO prováděné homogenně, vede k významnému urychlení reakce (S.D.Rychnovsky, R. Vaidyanathan, J. Org. Chem., 1999, 64, 310), se může při tomto způsobu bez obtíží obejít. Způsob podle předkládaného vynálezu spočívá ve zjednodušení zpracování reakční směsi, v možnosti opakovaného použití katalyzátoru a vynechání bromidu jako přísady urychlující reakci.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká způsobu selektivní oxidace alkoholů na ketony nebo na aldehydy pomocí chlornanu alkalického kovu za alkalických podmínek, kdy tento způsob zahrnuje oxidaci v přítomnosti heterogenního oxidačního katalyzátoru, který je nerozpustný v reakčním médiu a je vybrán ze skupiny, kterou tvoří sloučeniny vzorce I, II, III





kde n je číslo 3 až 3000; nebo

4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, který je 4-oxy-vázaný k Merrifieldovu polymeru.

S výhodou je n číslo 10 až 1000, zejména 10 až 500 a zvláště 10 až 100.

Výhodný je způsob, kdy se jako halogennan alkalického kovu používá chlornan lithný, chlornan sodný, chlornan draselný, bromnan lithný, bromnan sodný nebo bromnan draselný.

Oxidační činidlo se k alkoholu, který se má oxidovat, s výhodou přidá ve formě vodného roztoku. Koncentrace se může měnit v širokém rozmezí a je s výhodou 5 % až 20 % hmotnostních, zejména 10 až 15 % hmotnostních, aktivního chloru vzhledem k alkoholu, který se má oxidovat.

Společně s oxidačním činidlem se může vodný roztok pomocí báze zalkalizovat. Výhodnými bázemi jsou vodné roztoky hydroxidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, uhličitánů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a odpovídající hydrogenuhličitany.

Hydrogenuhličitany alkalických kovů jsou zvláště výhodné, zejména hydrogenuhličitan sodný.

Hodnota pH vodného oxidačního roztoku po přidání vhodné báze se pohybuje v rozmezí 8 až 12, zejména v rozmezí 9 až 11 a zvláště v rozmezí 9 až 10.

Alkohol, který se má oxidovat, může být kapalný nebo pevný. Pokud je alkohol kapalný, reakce se může provádět bez přidání dalšího rozpouštědla, ale může být výhodné provádět oxidační reakci při vyšším zředění. Pokud jsou alkoholy pevné, je vždy nutné přidat vhodné organické rozpouštědlo.

Vhodná jsou organická rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, která nejsou mísitelná s vodou. Mezi příklady patří alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky nebo směsi těchto rozpouštědel s ketony, amidy nebo estery.

Výhodnými rozpouštědly jsou aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi s ketony. Mezi výhodné příklady patří benzen, toluen a izomery xylenu, které mohou být, pokud je to vhodné, smíseny s acetonem.

Směšovací poměr může být 10:1 až 2:1, ale s výhodou 5:1 až 2:1.

Zvláště výhodná je směs toluenu a acetonu v poměru 3:1.

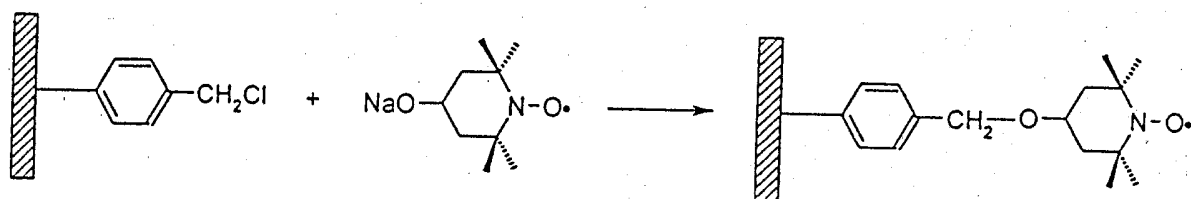
Výhodný je způsob, kdy se použije 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, který je 4-oxyvázaný k Merrifieldovu polymeru.

Tak zvané Merrifieldovy polymery jsou odborníkům pracujícím v této oblasti známé a jsou komerčně dostupné. V této souvislosti je Merrifieldův polymer chlormethylovaný polystyren, který je částečně zesítněn divinylbenzenem a proto je nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech.

Stupeň zesítnění může být například 1 až 5 % a typicky 1 až 2 %. Velikost částic se může měnit v širokém rozmezí a typicky je

100 až 400 mesh. Obsah chloru je například 0,2 až 5 mmol/g; obvyklé polymery obsahují 0,6 až 4 mmol/g.

Merrifieldův polymer a výměnu atomu chloru je možné schematicky znázornit následujícím způsobem:



S výhodou se přidá heterogenní oxidační katalyzátor v množství 0,1 až 20 % hmotnostních, zejména 1 až 10 % hmotnostních a výhodněji 2 až 6 % hmotnostních vzhledem ke hmotnosti použitého alkoholu.

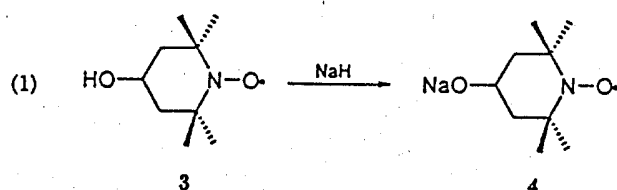
Výhodný je způsob, kdy se použije dvoufázový systém rozpouštědel, kdy je jedna fáze vodná a obsahuje oxidační činidlo.

Mezi vhodná rozpouštědla a směsi rozpouštědel, včetně těch, která jsou výhodná, patří ta, která jsou uvedena výše.

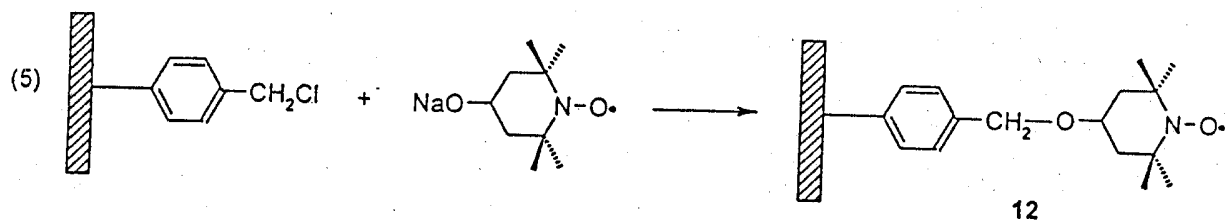
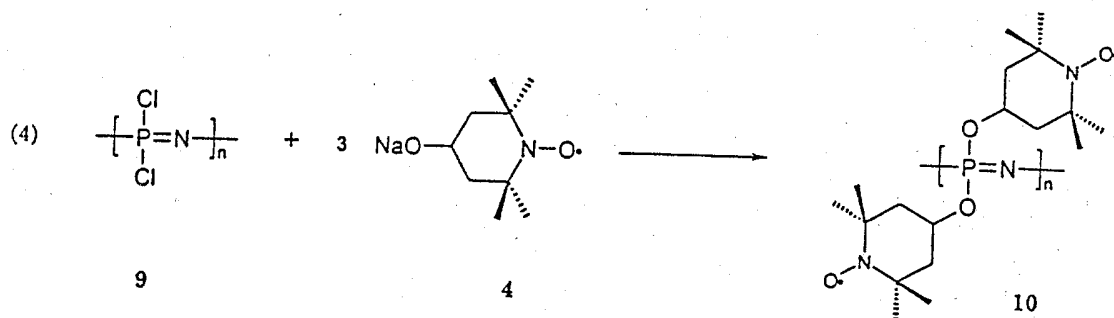
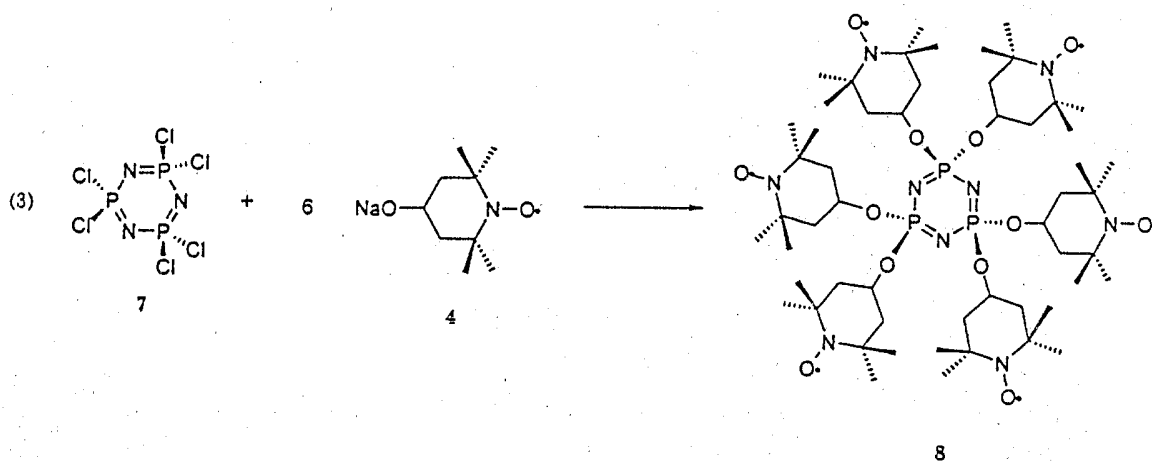
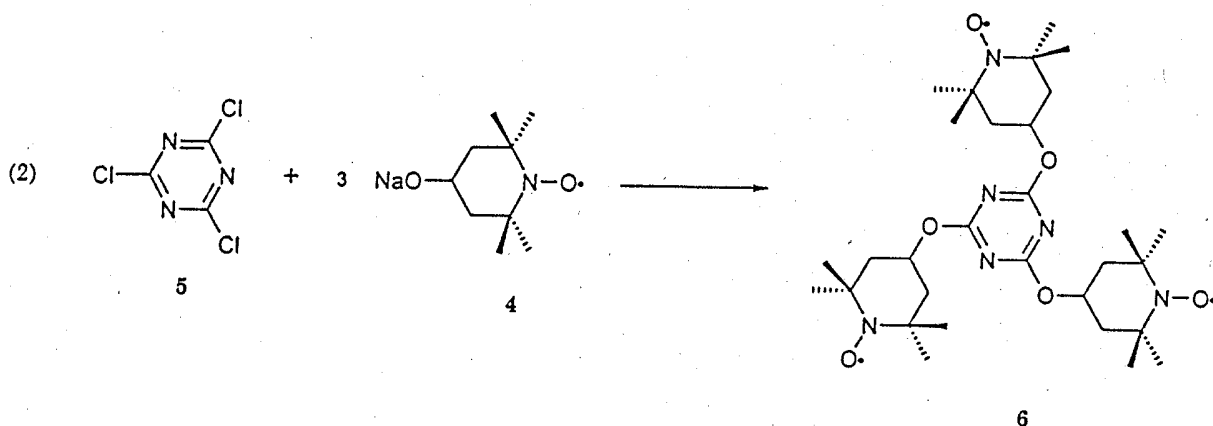
Reakce se s výhodou provádí při teplotě nižší, než 10 °C. Zvláště výhodná je teplota 0 až 10 °C.

Příprava sloučenin vzorce I až III a příprava modifikovaného Merrifieldova polymeru se provádí pomocí způsobů, které jsou odborníkům v této oblasti známe, podle reakčního schématu, které následuje.

V prvním kroku se sloučenina 3, kterou je 4-hydroxy-2,2,6,6-piperidin-1-oxyl (4-hydroxy-TEMPO), reaguje s hydridem sodným. 4-Hydroxy-TEMPO je činidlo, které je komerčně dostupné.



Sloučenina 4 se dále reaguje podle reakce 2, 3, 4 nebo 5 za vzniku požadovaného cílového produktu.



Sloučeniny vzorce II a III jsou nové a předkládaný vynález se jich také týká.

Předkládaný vynález se také týká použití sloučeniny vzorce I, II, III nebo 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu, který je 4-oxyvázaný k Merrifieldovu polymeru, jako katalyzátoru pro selektivní oxidaci alkoholů na ketony pomocí hypohalogenidu alkalického kovu za alkalických podmínek.

Vynález ilustrují následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad A1

Příprava sloučeniny 6

V 500ml Schlenkově baňce se rozpustí 20 g (113,6 mmol) 4-hydroxy-TEMPO, sloučeniny 3, v 200 ml bezvodého toluenu a potom se po malých částech přidá 3,34 g (139,2 mmol) hydridu sodného. Reakční směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti potom se přikape roztok 4,75 g (25,75 mmol) kyanurylchloridu, sloučeniny 5, v 50 ml toluenu. Roztok se míchá nejprve 2,5 hodiny při teplotě místnosti a potom 72 hodin při teplotě 70 až 90 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se organická fáze promyje třikrát 100 ml 10% vodného roztoku uhličitanu sodného a potom se suší nad síranem sodným. Všechny těkavé složky se odpaří ve vakuu při tlaku 1,33 Pa a červený olej, který se získá, se rekrystalizuje z malého množství ethylacetátu a získá se 9,3 g (61 %) produktu ve formě jemných oranžově červených jehel o teplotě tání 164-166 °C. Produkt je nerozpustný ve vodě, ale je rozpustný v dichlormethanu, chloroformu, chlorbenzenu, toluenu a ethylacetátu.

Příklad A2

Příprava sloučeniny 8

V 500ml Schlenkově baňce se rozpustí 20 g (113,6 mmol) 4-hydroxy-TEMPO, sloučeniny 3, v 200 ml bezvodého tetrahydrofuranu a potom se po malých částech přidá 3,34 g (139,2 mmol) hydridu sodného. Reakční směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti a potom se přikape roztok 6,26 g (18 mmol) hexachlorcyklotrifosfazenu, sloučeniny 7, asi v 50 ml tetrahydrofuranu a reakční směs se 24 hodin zahřívá k varu asi na 70 °C pod zpětným chladičem. Po ochlazení na teplotu místnosti se těkavé složky odpaří ve vakuu (asi 1,33 Pa) a zbytek se rozpustí v 100 ml dichlormethanu. Organická fáze se dvakrát promyje 50 ml 10% vodného roztoku hydroxidu sodného a potom třikrát asi 50 ml vody. Organická fáze se suší nad síranem sodným a těkavé složky se odpaří ve vakuu (asi 1,33 Pa) a získá se práškovitá oranžově červená pevná látka, která je nerozpustná ve vodě a hexanu a relativně snadno rozpustná v tetrahydrofuranu, chloroformu a dichlormethanu.

Příklad A3

Příprava sloučeniny 10

V 500ml Schlenkově baňce se rozpustí 29,62 g (168,3 mmol) 4-hydroxy-TEMPO, sloučeniny 3, v 200 ml tetrahydrofuranu a přidá se 5,0 g (208 mmol) hydridu sodného. Reakční směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti a potom se přikape k roztoku 5 g (43,1 mmol) poly(dichlorfosfazenu), sloučeniny 9, v 100 ml tetrahydrofuranu. Reakční směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti a potom se dvě hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, potom se odpaří asi na 10 % objemu a nalije se do vody. Vysrážený polymer se odfiltruje a promyje se ledovou vodou. Lo-

sosovitě zbarvená práškovitá sraženina se odfiltruje a potom se promyje směsí tetrahydrofuranu a vody (20/80) a potom hexanem. Získaný prášek se asi 12 hodin suší ve vakuu a získá se 16 g (95,7 %) produktu sloučeniny 10 o teplotě tání vyšší než 180 °C. Sloučenina 10 je rozpustná v dichlormethanu, chloroformu, acetonu, tetrahydrofuranu a toluenu; M_w asi 25 000.

Příklad A4

Příprava sloučeniny 12

V 500ml Schlenkově baňce se rozpustí 7 g (40,63 mmol) 4-hydroxy-TEMPO, sloučeniny 3, v 120 ml dimethylformamidu nebo tetrahydrofuranu (čerstvě destilovaného). Při teplotě 0 °C se k roztoku přidá 1,6 g (66,67 mmol) hydridu sodného. Reakční směs se zahřeje na teplotu místnosti a míchá se 1 hodinu. Reakční roztok se pomalu v ledové lázni ochladí na 0 °C a přidá se 3,5 g polymeru (Merrifieldův polymer od společnosti Fluka, 200-400 mesh, 1 % divinylbenzen, 1,7 mmol Cl/g). Reakční směs se míchá 30 minut při teplotě 0 °C a potom se ohřeje na teplotu místnosti a míchá se 1 až 4 dny. Reakční směs se potom zředí ledovou vodou, míchá se a filtruje. Zbytek se promývá ledovou vodou, dokud není filtrát bezbarvý. Produkt se potom suspenduje v toluenu a míchá se 1 až 2 hodiny, aby se odstranil nezakotvený 4-hydroxy-TEMPO. Potom se znovu provede filtrace a žlutý prášek se suší v proudu vzduchu. Prášek obsahuje 0,9 mmol N-oxyl/g.

Příklady B: Oxidace alkoholů

Obecný postup oxidace primárního nebo sekundárního alkoholu

a) Příprava roztoku $\text{NaClO}/\text{NaHCO}_3$:

4 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného se smísí s 2 ml roztoku chlornanu sodného (13-14 %). Roztok se skladuje v uzavřené nádobě při teplotě 0 °C.

b) Postup oxidace:

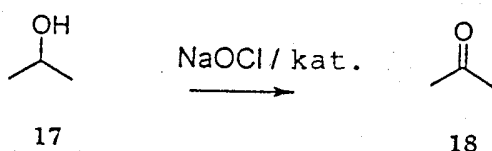
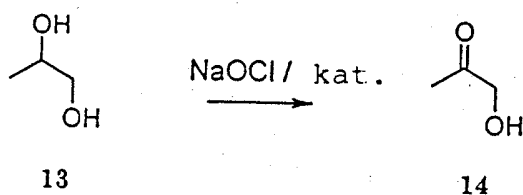
1,0 g alkoholu a 0,25 g sloučeniny 12 z příkladu A4 se umístí do 250ml baňky s kulatým dnem a potom se suspendují ve směsi 5 ml acetonu a 15 ml toluenu. Reakční směs se energicky míchá 5 až 10 minut při teplotě místnosti dokud se alkohol nerozpustí a pryskyřice nenabobtná. Reakční nádoba se ochladí na 0 °C. Za bouřlivého míchání se přidá 6 ml roztoku NaClO/NaHCO₃ připraveného v kroku 1) a reakční směs se míchá 0,5 hodiny při teplotě 0 až 5 °C. Po obvyklém zpracování se získá keton v téměř kvantitativním výtěžku.

c) Odstranění katalyzátoru:

Pokud se má katalyzátor použít v mnoha reakcích následujících přímo po sobě, potom se po ukončení každé reakce katalyzátor odfiltruje (frita G3), krátce se promyje acetonem a okamžitě se znovu použije. Po deseti použitích nebyla zjištěna žádná ztráta aktivity. Katalytická aktivita sloučeniny 12 se může také zachovat při skladování. Pro tento účel se odfiltrovaný katalyzátor opakovaně promyje směsí acetonu a toluenu, potom vodou, znovu acetonem a nakonec směsí acetonu a toluenu (odstranění chlornanu sodného, výchozí látky a produktu). Látka se skladuje ve vlhkém stavu v bezpečně uzavřené nádobě.

Příklady B1 a B2

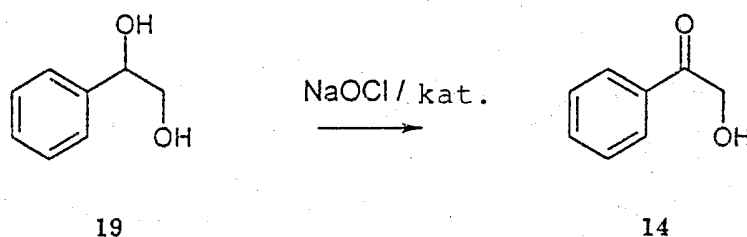
Oxidace jednoduchých alkoholů:



Pokusy se provádějí podle postupu popsaného v obecném postupu. α -Hydroxyketon 14 se získá ze sloučeniny 13 a aceton 18 se získá s isopropanolu 17 v téměř kvantitativním výtěžku.

Příklad B3

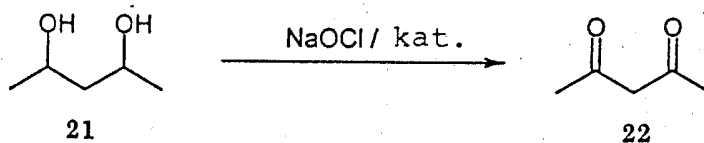
Příprava α -hydroxyacetofenonu z fenylglykolu:



Fenylglykol 19 se reaguje podle popsaného obecného postupu s chlornanem sodným v přítomnosti 5 % hmotnostních sloučeniny 12 jako katalyzátoru a získá se α -hydroxyacetofenon 20. Produkt 20 se izoluje v téměř kvantitativním výtěžku ve formě krystalické pevné látky.

Příklad B4

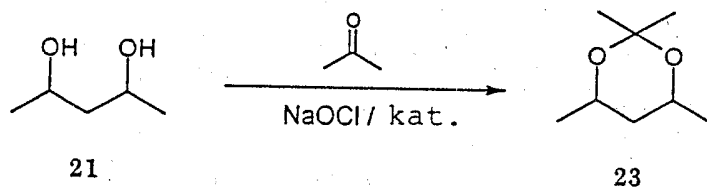
Příprava acetylacetonu



1,0 g alkoholu 21 a 0,25 g sloučeniny 12 se umístí do 250ml baňky s kulatým dnem a přidá se 20 ml toluenu. Reakční nádoba se potom ochladí na 0 °C. Za energického míchání se přidá 12 ml výše popsané směsi NaOCl/NaHCO₃ a reakční směs se míchá půl hodiny při teplotě 0 až 5 °C. Získá se 1,3-diketon 22 v téměř kvantitativním výtěžku.

Příklad B5

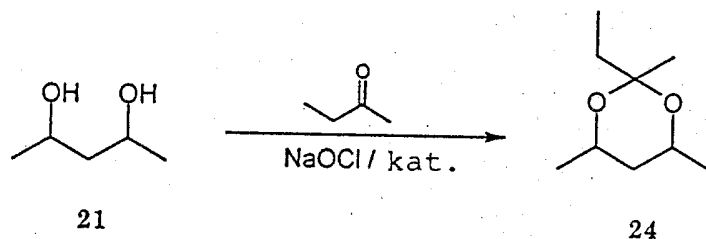
Příprava 2,2,4,6-tetramethyl-1,3-dioxanu (23):



Reakce se provádí podle postupu popsaného v příkladu 4 kromě toho, že se provádí ve směsi 15 ml toluenu a 5 ml acetonu místo 20 ml toluenu. Jako reakční produkt se podle analýzy pomocí plynové chromatografie získá 2,2,4,6-tetramethyl-1,3-dioxan 23 v téměř kvantitativním výtěžku.

Příklad B6

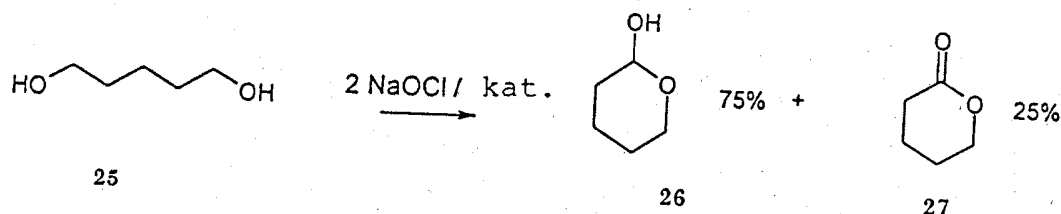
Příprava 2-ethyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxanu (24):



Reakce se provádí podle postupu popsaného v příkladu B4 kromě toho, že se použije směs 15 ml toluenu a 5 ml 2-butanonu místo 20 ml toluenu. Jako reakční produkt se získá 2-ethyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxan 24 v téměř kvantitativním výtěžku.

Příklad B7

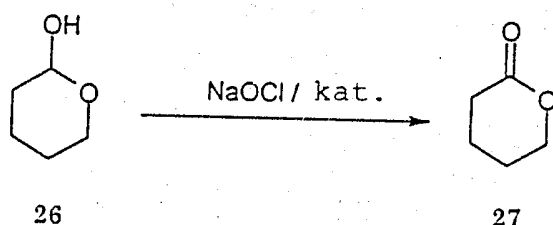
Příprava tetrahydropyran-2-olu (21) a tetrahydropyran-2-onu (22)



1,5-Pentandiol 25 se oxiduje podle postupu popsaneho v príkladu B4 bazickým chlornanem sodným v přítomnosti sloučeniny 12 jako katalyzátoru kromě toho, že se oxidační činidlo, kterým je chlornan sodný (13 % aktivního chloru), použije stechiometricky. Po 30 minutách reakce se získá směs 75 % sloučeniny 26 a 25 % sloučeniny 27.

Příklad B8

Příprava tetrahydropyran-2-onu (27)

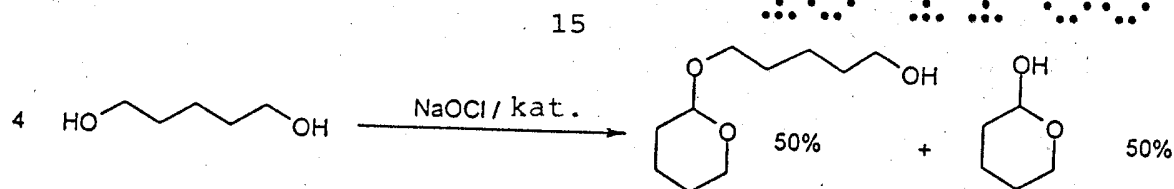


Směs sloučeniny 26 a 27 připravená v příkladu B7 se reaguje podle popisu s přebytkem roztoku chlornanu sodného pufrovaného na pH 9,0-9,5. Sloučenina 26 se úplně oxiduje na sloučeninu 27.

Příklad B9

Příprava 2-(5-hydroxypentyloxy)terahydropyranu (26)

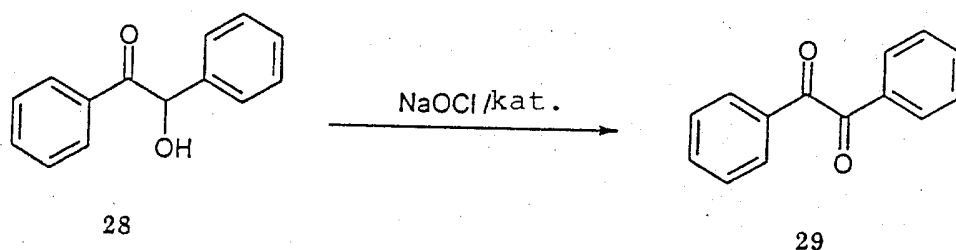
15.11.00



Reakce uvedená výše se provádí se čtyřnásobným přebytkem diolu 25 vzhledem k chlornanu sodnému. Po obvyklém zpracování se získá směs 50 % acetalu 28 a 50 % tetrahydropyran-2-olu 26.

Příklad B10

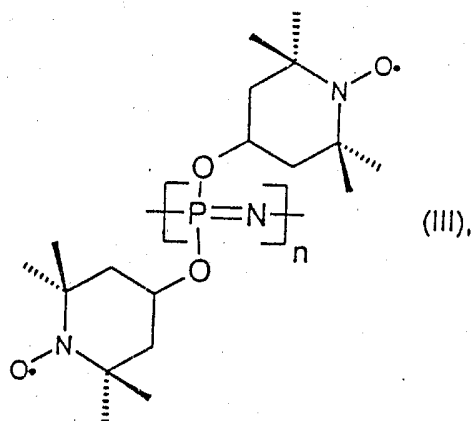
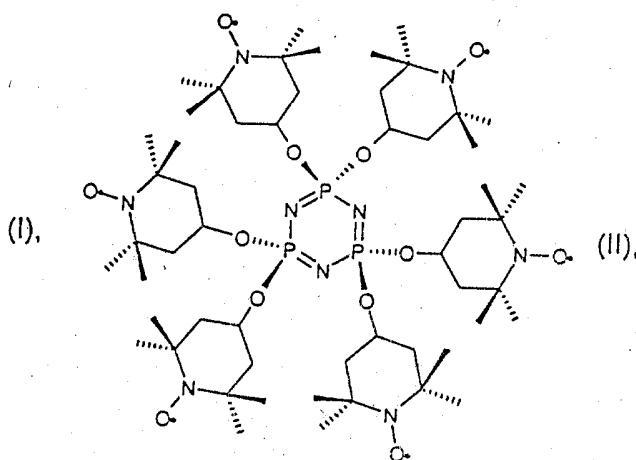
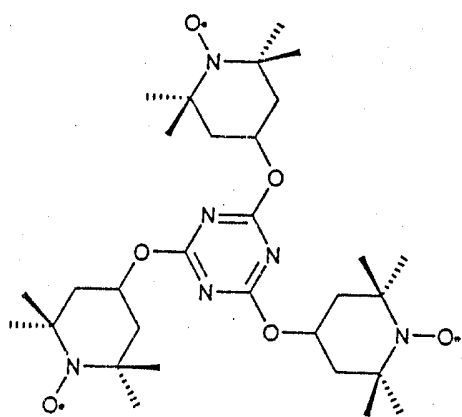
Příprava benzylu (29) z benzoinu:



5,0 g (23,5 mmol) benzoinu 28 se reaguje podle obecného postupu s chlornanem sodným v přítomnosti 1 g sloučeniny 12 při teplotě 0 až 5 °C v 50 ml směsi 3:1 toluenu a acetonu. Během přidávání chlornanu se pevná látka původně přítomná v reakční směsi rozpouští. Když se dokončí přidávání, reakční směs se míchá 45 minut. Monitorování pomocí tenkovrstvé chromatografie ukazuje, že došlo k úplné a selektivní konverzi. Po běžném zpracování a následné reakrystalizaci surové látky z n-hexanu se získá 4,6 g benzylu 29 (výtěžek 93 %).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob selektivní oxidace alkoholů na ketony nebo aldehydy pomocí halogennanu alkalického kovu za alkalických podmínek, vyznačující se tím, že se oxidace provádí v přítomnosti heterogenního oxidačního katalyzátoru, který je nerozpustný v reakčním médiu a je vybrán ze skupiny, kterou tvoří sloučeniny vzorce I, II, III



kde n je číslo 3 až 3000; nebo

4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, který je 4-oxy-vázaný k Merrifieldovu polymeru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako halogennan alkalického kovu použije chlornan lithný, chlornan sodný, chlornan draselný, bromnan lithný, bromnan sodný nebo bromnan draselný.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, který je 4-oxy-vázaný k Merrifieldovu polymeru.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se přidá heterogenní oxidační katalyzátor v množství 0,1 až 20 % hmotnostních vzhledem ke hmotnosti použitého alkoholu.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije dvoufázový systém rozpouštědel, kde je jedna fáze vodná fáze a obsahuje oxidační činidlo.
6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě nižší než 10 °C.
7. Sloučenina vzorce II nebo III podle nároku 1.
8. Použití sloučeniny vzorce I, II, III nebo 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu, který je 4-oxy-vázaný k Merrifieldovu polymeru, jako katalyzátoru pro selektivního oxidaci alkoholů na ketony pomocí halogennanu alkalického kovu za alkalických podmínek.