

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 620/2005**
(22) Anmeldetag: **13.04.2005**
(43) Veröffentlicht am: **15.10.2006**

(51) Int. Cl.⁸: **C07B 33/00** (2006.01),
B01J 23/28 (2006.01)

(73) Patentanmelder:

DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG
GMBH & CO KG
A-4021 LINZ (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR OXIDATION VON ORGANISCHEN SUBSTRATEN MITTELS
SINGULETT SAUERSTOFF UNTER VERWENDUNG EINES MOLYBDÄN-LDH-
KATALYSATORS**

(57) Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff, bei welchem organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in einem organischem Lösungsmittel in Gegenwart eines durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyol modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators mit 10-70%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, sowie modifizierte Molybdat-LDH-Katalysatoren.

Zusammenfassung

Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff, bei welchem organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyol modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators mit 10-70%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, sowie modifizierte Molybdat-LDH-Katalysatoren.



Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff unter Verwendung eines modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff unter Verwendung eines modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators, sowie den modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators selbst.

Die einzige Singlet Sauerstoff Oxidation ($^1\text{O}_2\text{-Ox}$), die zur Zeit industriell durchgeführt wird, ist die photochemische $^1\text{O}_2\text{-Ox}$, bei welcher der $^1\text{O}_2$ auf photochemischen 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 $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ zu finden, die für die $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ von nicht-wasserlöslichen, hydrophoben organischen Substraten geeignet sind.

In J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 975 wird beispielsweise die klassische "dark" $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ 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 Hy-



pochlorits 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 Salzmengen.

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, wie etwa schwierige Recyclierbarkeit oder Umweltbelastung, mit sich.

Aus verschiedenen Literaturstellen, beispielsweise aus Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 152-164, Chem. Commun., 1998, 267 oder Chem. Eur. J. 2001, 7, 2547, ist die Verwendung von Molybdat-LDH-Katalysatoren für die Singulett Sauerstoff Oxidation bekannt, die jedoch keine zufriedenstellende Selektivität aufweisen und keine zufriedenstellenden Ausbeuten liefert.

Eine weitere Möglichkeit $^1\text{O}_2$ chemisch zu generieren stellt beispielsweise das Erwärmen von Triphenylphosphitozonid dar, das aus Triphenylphosphit und Ozon erhalten wird. Diese Methode wird jedoch, wie etwa in J. Org. Chem., Vol. 67, No 8, 2002, Seite 2418 beschrieben, nur für Mechanismusstudien angewendet, da Triphenylphosphit eine teure und zudem gefährliche Chemikalie darstellt.

Bei der basenkatalysierten Disproportionierung von Persäuren werden neben $^1\text{O}_2$ weitere reaktive Verbindungen gebildet, die zu Nebenprodukten führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, die Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) unter Vermeidung von Molybdän-



haltigen Abwässern zu ermöglichen, sowie ein katalytisches System mit hoher Aktivität und Selektivität dafür zu finden.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch die Verwendung eines modifizierten, heterogenen Molybdat-LDH-Katalysators gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, dass organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in einem organischem Lösungsmittel in Gegenwart eines durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyole modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators mit 10-70%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.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden organische Substrate mittels Singulett Sauerstoff oxidiert.

Als organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren können 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 C_6 - C_{50} -, bevorzugt bis C_{30} -, besonders bevorzugt bis C_{20} -Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10, bevorzugt bis 6, besonders bevorzugt bis 4 aromatischen Ringen; Sulfide, wie etwa Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, wie beispielsweise C_4 - C_{50} -, bevorzugt bis C_{30} -, besonders bevorzugt bis C_{20} -Furane, C_4 - C_{50} -, bevorzugt bis C_{30} -, besonders bevorzugt bis C_{20} -Pyrrole, C_4 - C_{60} -, bevorzugt bis C_{30} -, besonders bevorzugt bis C_{20} -Thiophene.

Die Substrate können dabei einen oder mehrere Substituenten, wie Halogen (F, Cl, Br, J), Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_{50} -, bevorzugt bis C_{30} -, be-



sonders 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, C₂-C₅₀-, bevorzugt bis C₃₀-, besonders bevorzugt bis C₂₀-Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen, u.s.w. 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.

Beispiele für geeignete Substrate sind: 2-Buten; Isobuten; 2-Methyl-1-buten; 2-Hexen; 1,3-Butadien; 2,3-Dimethylbuten; D^{9,10}-Octalin, 2-Phthalimido-4-Methyl-3-penten; 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien; 2,4-Hexadien; 2-Chlor-4-methyl-3-penten; 2-Brom-4-methyl-3-penten; 1-Trimethylsilylcyclohexen; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*para*-tolylsulfon; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*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-buten-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, Furfurylalkohol, 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 einem organischen Lösungsmittel.

Geeignete Lösungsmittel sind C₁-C₈-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, i-Butanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylencarbonat und Gemische davon. Bevorzugt werden Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid oder Dimethylformamid als Lösungsmittel eingesetzt.

Gegebenenfalls kann dem organischen Lösungsmittel bis zu 25 % Wasser zugesetzt werden. Die Zugabe von Wasser bringt jedoch keine Vorteile für die Reaktion. Bevorzugt wird deshalb kein Wasser zugegeben.

Dem Lösungsmittel-Substrat-Gemisch wird als heterogener Katalysator erfindungsgemäß ein durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder durch Polyole (z.B. Glycerin) modifizierter Molybdat-LDH-Katalysator zugesetzt.

Unmodifizierte Molybdat(Mo)-LDH-Katalysatoren (LDH.....Layered Double Hydroxide) sind bereits Stand der Technik und beispielsweise in Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 152 – 164 beschrieben.

Die unmodifizierten Mo-LDH-Katalysatoren werden beispielsweise gemäß dem Stand der Technik (z.B. Chem. Eur. J. 2001, 7, No. 12, S.2556) durch Umsetzung von Magnesiumnitrat-Hydraten und Aluminiumnitrat-Hydraten in Gegenwart von NaOH und anschließender Zugabe von Na₂MoO₄·2H₂O hergestellt.

Bei diesen Katalysatoren bilden das Reaktionsprodukt aus den Magnesiumnitrat-Hydraten und Aluminiumnitrat-Hydraten das Trägermaterial, das nach erfolgter Um-



setzung zuerst isoliert werden kann oder direkt zum Austausch der Nitratgruppen gegen die $(\text{MoO}_4)^{2-}$ mit der Molybdänverbindung behandelt werden kann.

Das molare Verhältnis Mg/Al kann bei diesen Katalysatoren von 10 bis 2 variieren. Bevorzugt ist ein Verhältnis Mg/Al von 2:1.

Die Menge an eingesetzter Molybdatverbindung hängt von der gewünschten Beladung des Trägers mit Molybdän ab und kann von 0,002 mmol Mo/g Katalysator bis 2 mol Mo/g Katalysator variieren.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Mo-LDH-Katalysatoren wird ein gemäß dem Stand der Technik erhaltener Mo-LDH-Katalysator in Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyol suspendiert und für einige Stunden bis zu mehreren Tagen bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 60 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 75 bis 85°C in Suspension gehalten.

Anschließend an die Behandlung mit EG, PEG bzw. Polyol wird der nunmehr modifizierte Mo-LDH-Katalysator aus der Suspension isoliert, im Vakuum getrocknet und kann sodann erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Diese durch EG, PEG oder Polyol modifizierten Mo-LDH-Katalysatoren sind neu und deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Menge an eingesetztem Katalysator hängt vom eingesetzten Substrat ab und liegt zwischen 0,001 und 50 mol%, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 mol%.

Anschließend erfolgt die Zugabe von 10-70%igem, bevorzugt 40-50%igem H_2O_2 . Bevorzugt wird H_2O_2 langsam oder portionsweise dem Reaktionsgemisch aus Lösungsmittel, Substrat und Katalysator zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch bevorzugt gerührt wird.

Der Verbrauch an H_2O_2 ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vom eingesetzten Substrat abhängig. Für reaktive Substrate werden bevorzugt 2 bis 3 Äquivalente an H_2O_2 benötigt, während weniger reaktive Substrate bevorzugt mit 3 bis 10 Äquivalenten an H_2O_2 umgesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -20 und +80°C, bevorzugt zwischen 15 und 60°C.

Der Reaktionsverlauf kann mittels UV-Spektroskopie oder mittels HPLC verfolgt werden.

Nach beendeter Reaktion erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung nach Abfiltrieren des Katalysators, die das Oxidationsprodukt enthält, erfolgt durch übliche Methoden wie etwa Extraktion, Trocknung und Isolierung des Oxidationsproduktes, beispielsweise durch Säulenchromatographie.

Der erfindungsgemäße abfiltrierte Katalysator kann sodann ohne weitere Reinigung oder Trocknung für weitere Oxidationen eingesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird $^1\text{O}_2$ auf einfache und effiziente Weise generiert.

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. Ein weiterer Vorteil ist die mehrmalige Wiederverwendbarkeit des erfindungsgemäßen Katalysators.

Beispiel 1:**Synthese und Charakterisierung von Molybdat-LDH (LDH = Layered Double Hydroxyde) Katalysatoren****a) Herstellung des Trägermaterials**

In einem 1 Liter Dreihalsrundkolben, wurden 100 ml destilliertes Wasser chargiert und der pH auf 10 mit 1 M Natronlauge unter Stickstoffatmosphäre eingestellt. Danach wurden 120 ml einer 0,333 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 120 ml einer 0,667 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung gleichzeitig in den Kolben bei guter Rührung eingetragen. (Dosiergeschwindigkeit 100 ml/h). Während der Dosierung der beiden Salzlösungen wurde der pH-Wert konstant bei 10 gehalten (mittels Zudosierung einer 1 M NaOH Lösung mittels einer Schlauchquetschpumpe). Nachdem die Salzlösungen zudosiert wurden, wurde die Suspension für weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der gebildete Niederschlag zentrifugiert, gewaschen und erneut zentrifugiert. Die Waschungen wurden 3 mal durchgeführt. (Waschwasserbedarf 3 x 400 ml).

Der so erhaltene Niederschlag wurde danach mittels Gefriertrocknung getrocknet.

Ausbeute (trocken): 10g $\{[\text{Mg}/\text{Al}]\text{LDH}^{2+}(\text{NO}_3)^{2-}\}$ Katalysatorträger, weises Pulver

b) Aufbringen des $(\text{MoO}_4)^{2-}$ auf die Katalysatoroberfläche durch Austausch von $(\text{NO}_3)^{2-}$

10 g $[\text{Mg}/\text{Al}]\text{LDH}(\text{NO}_3)^-$ Katalysatorträger ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$) wurden zu einer 2 mM $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lösung in Wasser (Volumen 1 Liter) zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 12 Stunden unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde zentrifugiert und zweimalig mit deionisiertem Wasser gewaschen (400 ml pro Waschvorgang).

Der so erhaltene Niederschlag wurde danach mittels Gefriertrocknung getrocknet.

Der Mo-Gehalt wurde mittels ICP-AES bestimmt und ergab 0,02 mmol Mo pro Gramm Katalysatorträger

Ausbeute (trocken): 9,8g {[Mg/Al]LDH²⁺(MoO₄)²⁻} Katalysator, weises Pulver

c) Katalysatorherstellung ohne Isolierung des Trägermaterials

In einem 1 Liter Dreihalsrundkolben wurden 100 ml destilliertes Wasser chargiert und der pH auf 10 mit 1 M Natronlauge unter Stickstoffatmosphäre eingestellt. Danach wurden 120 ml einer 0,333 M Al(NO₃)₃·6H₂O Lösung und 120 ml einer 0,667 M Mg(NO₃)₂·6H₂O Lösung gleichzeitig in den Kolben bei guter Rührung eingetragen. (Dosiergeschwindigkeit 100 ml/h). Während der Dosierung der beiden Salzlösungen wurde der pH-Wert konstant bei 10 gehalten (mittels Zudosierung einer 1 M NaOH Lösung mittels einer Schlauchquetschpumpe). Nachdem die Salzlösungen zudosiert wurden, wurde die Suspension für weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde zu der Katalysatorträger-Suspension eine 2 mM Na₂MoO₄·2H₂O Lösung in Wasser (Volumen 1 Liter) zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 12 Stunden unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 60°C in Vakuum getrocknet.

Ausbeute (trocken): 11 g {[Mg/Al]LDH²⁺(MoO₄)²⁻} Katalysator, weises Pulver

Der Mo-Gehalt wurde mittels ICP-AES bestimmt und ergab 0,02 mmol Mo pro Gramm Katalysatorträger

Beispiel 2:

Herstellung eines durch Ethylenglykol modifizierten Mo-LDH-Katalysators

Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter Mo-LDH-Katalysator wurde in der 10-fachen Menge Ethylenglykol suspendiert und für 12 Stunden bei 80°C in Suspension gehalten. Anschließend wird filtriert und der Katalysator im Vakuum getrocknet.

Der Mo-Gehalt wurde mittels ICP-AES bestimmt und ergab 0,02 mmol Mo pro Gramm Katalysatorträger. Die Charakterisierung des Katalysators erfolgte mittels FTIR.

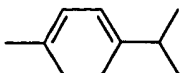
Beispiele 3-12:

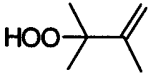
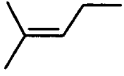
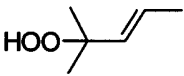
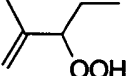
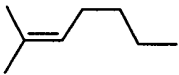
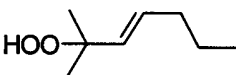
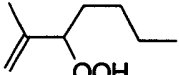
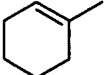
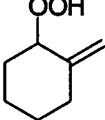
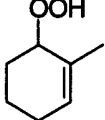
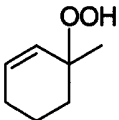
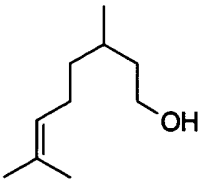
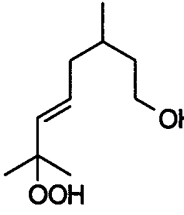
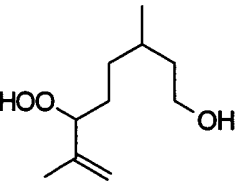
Anwendungsbeispiele des Katalysators

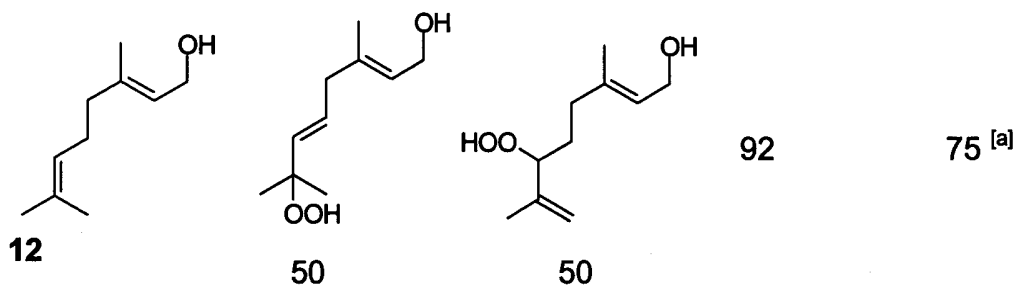
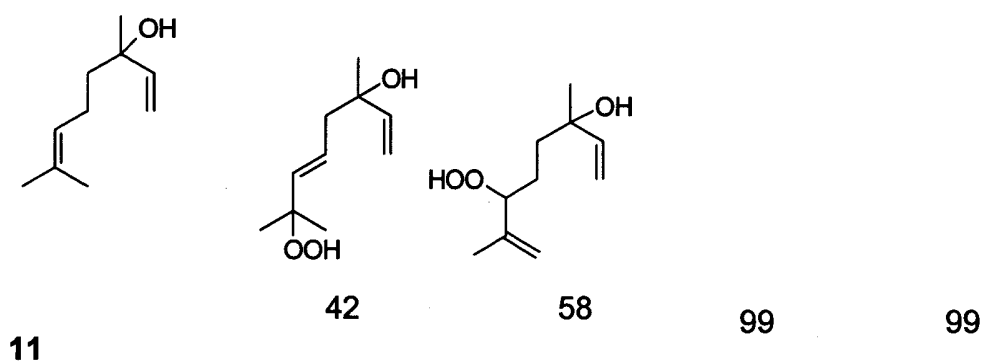
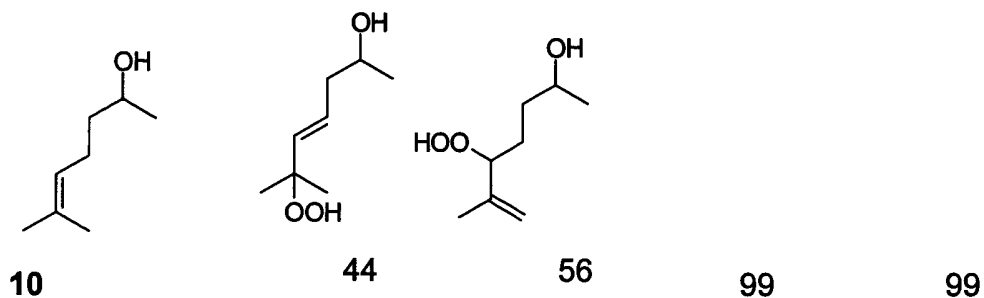
Eine generelle Vorgangsweise für die Oxidation von olefinischen Verbindungen war wie folgt:

In einem 25 ml Rundhalskolben wurden 0,25 g Mo-LDH-EG ($\text{Mg/Al} = 2$; 0.2mmol Mo/g), 5 mmol Olefin und 5 ml *N,N*-Dimethylformamid bei guter Rührung bei 25°C gemischt und H_2O_2 (50 Gew.%) wurde in Portionen von 2,5 mmol pro Portion zugegeben. Dabei färbte sich die anfänglich weiße Suspension gelblich bis orange. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC beobachtet.

Die Resultate für die Oxidation von Olefinen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Substrat	Produkt Verteilung	Conversion	Selektivität
Beispiel	[%]	[%]	[%]
		98	86

		92	82
4			
		99	99
5			
	 	99	99
6	56	44	
	 	97	99
7	53	47	
	  	98	99
8	42	15	43
	 	96	99
9	49	51	



^[a] Limitierte Peroxydbildung der 2,3-Doppelbindung wurde beobachtet.

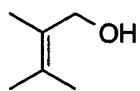
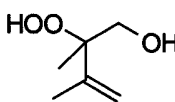
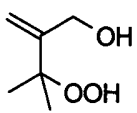
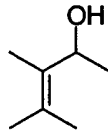
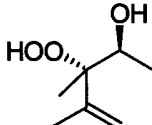
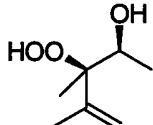
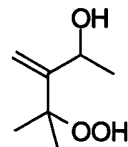
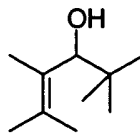
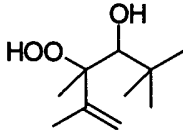
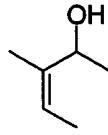
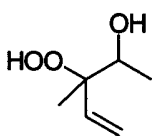
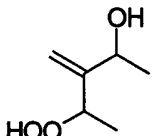
Beispiele 13-18:

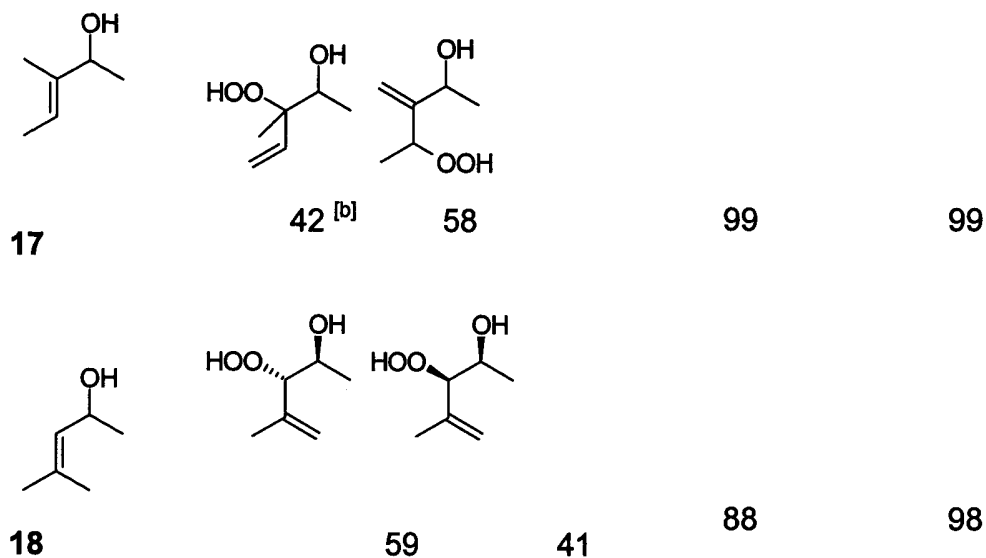
Anwendungsbeispiele des Katalysators

Eine generelle Vorgangsweise für die Oxidation von allylischen Alkoholen war wie folgt:

In einem 25 ml Rundhalskolben wurden 0,1 g Mo-LDH-EG ($\text{Mg/Al} = 2$; 0.2mmol Mo/g), 2 mmol Allylalkohol und 2 ml *N,N*-Dimethylformamid bei guter Rührung bei 25°C gemischt und H_2O_2 (50 Gew.%) wurde in Portionen von 0,5 mmol pro Portion zugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC beobachtet.

Resultate für die Oxidation von allylischen Alkoholen sind in der nächsten Tabelle dargestellt.

Substrat	Produkt Verteilung [%]	Conversion [%]	Selektivität [%]
Beispiel			
	 64  36	99	99
13			
	 34  26  40	99	94
14			
		99	99
15			
	 71 ^[b]  29	97	99
16			



^[b] GC-keine vollständige Trennung der Diastereomeren.

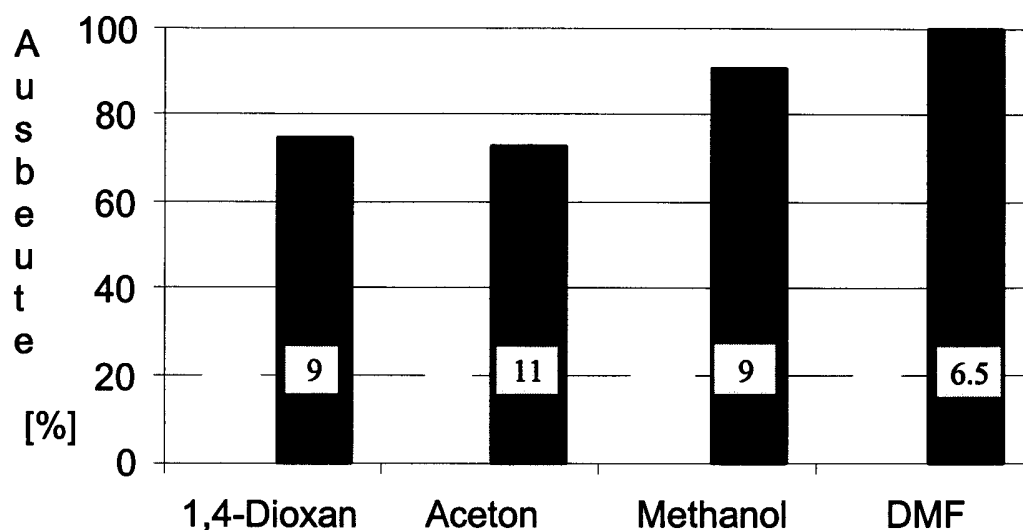
Beispiel 19:

Beispiele für die Verwendung von anderen Lösungsmitteln.

Es wurden anstatt von *N,N*-Dimethylformamid auch andere Lösungsmittel für die Peroxygenierung verwendet. Die Resultate sind in der folgenden Graphik dargestellt.

Als Modelsubstrat wurde Citronellol verwendet,.

Reaktionsbedingungen: 0.5g Mo-LDH-EG (Mg/Al = 2; 0.2 mmol Mo/g, behandelt mit EG für 5 Tage bei 80°C), 10mmol Citronellol, 40 mmol H₂O₂ (50 wt.%) zugegeben in 5 mmol Portionen, 10 mL Lösungsmittel, 25 °C



Figur 1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Mo-LDH-EG katalysierte Peroxidierung von Citronellol. Gezeigt sind: Gesamtzeit in Stunden (h) für die Wasserstoffperoxid - disproportionierung. .

Beispiel 20:

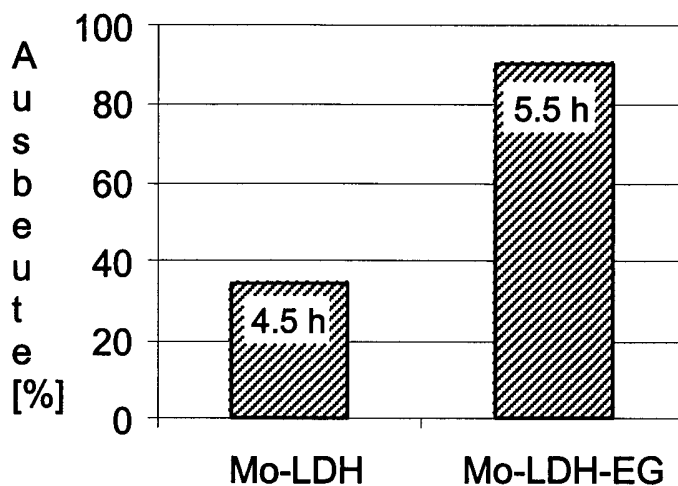
Vergleichsversuch:

Vorteil des Mo-LDH-EG Katalysators gegenüber dem unmodifizierten MO-LDH Katalysator

Der Effekt der EG-Modifikation der Mo-LDH-Katalysatoroberfläche auf die Peroxidierung von Citronellol wird in Figur 2 dargestellt. Die Daten zeigen die Gesamtzeit für die Wasserstoffperoxyd-Disproportionierung.

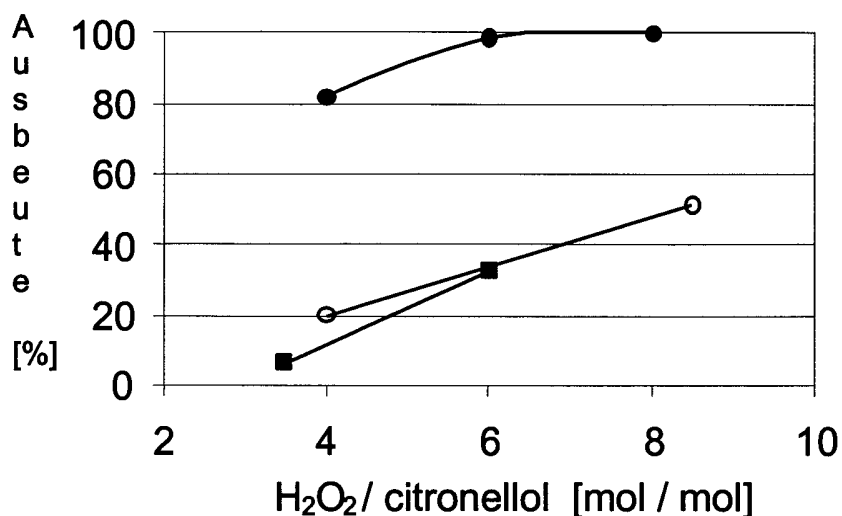
Reaktionsbedingungen: 0.5 g Mo-LDH oder Mo-LDH-EG (Mg/Al = 2, 0.2 mmol Mo/g, Ethylenglykol für 12 h bei 80 °C), 10 mmol Citronellol, 40 mmol H₂O₂ (50 Gew.%) zugegeben in 5 mmol Portionen, 10 mL DMF, 25 °C. Selektivität > 99 % in beiden Fällen.

Figur 2

**Beispiel 21:****Vergleichsbeispiel****Vorteil des Mo-LDH-EG Katalysators gegenüber Natriummolybdat-Katalysator und MO-LDH Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von 60°C**

Oxidation von Citronellol bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ist in Figur 3 dargestellt. Als Katalysatoren wurden MoO_4^{2-} (■), Mo-LDH (○), und Mo-LDH-EG (●) in 1,4-Dioxan verwendet. Reaktionsbedingungen: Mo-LDH und Mo-LDH-EG: 0.1 g Mo-LDH oder Mo-LDH-EG ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$, 0.2 mmol Mo/g, behandelt mit EG für 5 Tage bei 80 °C), 10 mmol Citronellol, H_2O_2 (50 Gew.%) zugegeben in 5 mmol Portionen, 20 mL 1,4-Dioxan, 60 °C. MoO_4^{2-} : gleiche Bedingungen aber 0.1 mmol Na_2MoO_4 and 0.5 mmol NaOH wurden zugesetzt.

Figur 3



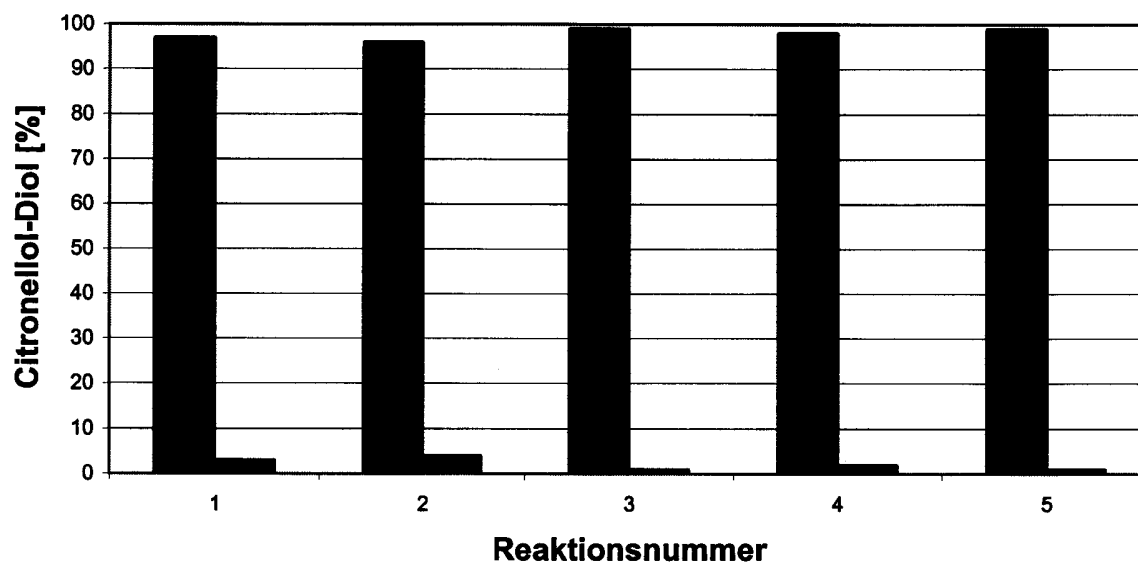
Beispiel 22: Oxidation von Citronellol mit Katalysator Recycling.

In einem 500 ml Doppelmantelgefäß mit Thermostatisierung wurden 50g β -Citronellol (94%ig; Rest Verunreinigungen) in 180ml Methanol gelöst und 5,0g Mo-LDH-EG Katalysator zugegeben. Danach wurde bei guter Rührung langsam H₂O₂ 50%ig mittels Perfusorpumpe zudosiert (9,2ml/h entsprach 0,5moläqu./h). Die Temperatur wurde dabei konstant bei 25°C gehalten. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Gaschromatographie beobachtet.

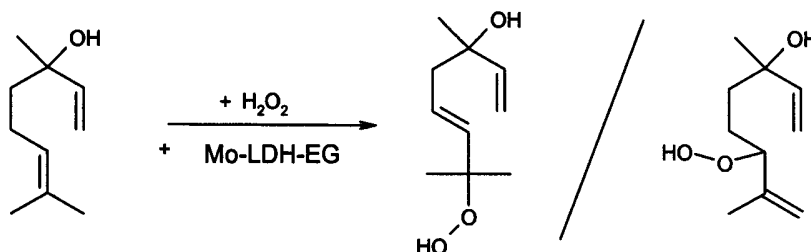
Nach vollendeter Umsetzung (99% Conversion) wurde der Katalysator abfiltriert und ohne weitere Reinigung oder Trocknung für die nächste Charge verwendet.

Die Reaktion wurde auf diese Art und Weise mehrmals wiederholt. Dabei zeigte sich, dass der Katalysator nicht signifikant an Aktivität und Selektivität verliert, wenn er mehrmals verwendet wird. Die Resultate sind in der Abbildung unten wiedergegeben.

MO-LD-EG Katalysierte Oxidation von Citronellol



Beispiel 23: Oxidation von Linalool



In einem 2000 Liter Doppelmantelgefäß wurden 1400 ml Methanol chargiert und 1 mol% Katalysator (bezogen auf Linalool) sowie 200 g (240 ml) Linalool zugegeben. Bei guter Rührung wurde bei 25°C 358,8 g (300 ml) 50 %Wasserstoffperoxyd innerhalb von 8 Stunden zugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC verfolgt.

Umsatz: >95% (Tabelle)

Probennummer.	Linalool	Dimethyloctadiendiol	Nebenprodukte
1	98,18	0,00	1,82
2	88,93	9,00	2,07
3	77,28	20,75	1,97
4	61,75	35,82	2,43
5	47,49	49,22	3,29
6	33,78	62,88	3,34
7	21,07	75,44	3,49
8	11,09	85,15	3,76
9	5,28	88,46	6,26
10	4,34	92,66	3,00
11	4,34	95,58	0,08
12	3,77	92,97	3,26
13	3,40	94,42	2,18

Patentansprüche:

1. Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, dass organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyol modifizierten Molybdat-LDH-Katalysators mit 10-70%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.
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; C₆-C₅₀ Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10 aromatischen Ringen; Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie C₄-C₆₀ Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, die unsubstituiert sein können oder ein- oder mehrfach mit Halogenen, Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C₁-C₅₀ Alkoxygruppen, C₁-C₅₀ Alkylgruppen, C₆-C₅₀ Acrylgruppen, C₂-C₅₀ Alkenylgruppen, C₂-C₅₀ Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen oder mit einem oder mehreren NR¹R²-Resten, in denen R₁ oder R₂ gleich oder verschieden sein können und H; C₁-C₅₀ Alkyl; Formyl; C₂-C₅₀ Acyl; C₇-C₅₀ Benzoyl bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam einen Ring bilden können, substituiert sein können, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel C₁-C₈-Alkohole, Aceton, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylencarbonat oder Gemische davon verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom Substrat 0,001 bis 50 mol% an Katalysator eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat 2 bis 10 Äquivalente an H_2O_2 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen -20 und $+80^\circ\text{C}$ liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Umsetzung der hydrophoben, organischen Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, zu den entsprechenden Oxidationsprodukten, der Katalysator nach vollendeter Reaktion durch einfaches Abfiltrieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und so dann für weitere Oxidationen eingesetzt wird.
9. Molybdat-LDH-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyole modifiziert wurden.
10. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molybdat-LDH-Katalysator in Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder einem Polyol suspendiert und für einige Stunden bis zu mehreren Tagen bei erhöhter Temperatur in Suspension gehalten wird, anschließend der modifizierte Katalysator isoliert und getrocknet wird.

11. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 9 zur Generierung von Singulett Sauerstoff aus H_2O_2 .

O.Z.1273

11.04.2005


DSM Fine Chemicals Austria AG GmbH & Co KG

Patentansprüche:

1. Oxidation von organischen Substraten mittels Singulett Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, dass organische Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyol modifizierten Molybdat-Layered-Double-Hydroxid-Katalysators mit 10-70%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.
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; C₆-C₅₀ Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10 aromatischen Ringen; Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie C₄-C₆₀ Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, die unsubstituiert sein können oder ein- oder mehrfach mit Halogenen, Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C₁-C₅₀ Alkoxygruppen, C₁-C₅₀ Alkylgruppen, C₆-C₅₀ Acrylgruppen, C₂-C₅₀ Alkenylgruppen, C₂-C₅₀ Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen oder mit einem oder mehreren NR¹R²-Resten, in denen R¹ oder R² gleich oder verschieden sein können und H; C₁-C₅₀ Alkyl; Formyl; C₂-C₅₀ Acyl; C₇-C₅₀ Benzoyl bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam einen Ring bilden können, substituiert sein können, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel C₁-C₈-Alkohole, Aceton, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Formamid, N-Methylformamid,

Dimethylformamid, Sulfolan, Propylencarbonat oder Gemische davon verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom Substrat 0,001 bis 50 mol% an Katalysator eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat 2 bis 10 Äquivalente an H_2O_2 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen -20 und $+80^\circ\text{C}$ liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Umsetzung der hydrophoben, organischen Substrate, die mit $^1\text{O}_2$ reagieren, zu den entsprechenden Oxidationsprodukten, der Katalysator nach vollendeter Reaktion durch einfaches Abfiltrieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und so dann für weitere Oxidationen eingesetzt wird.
9. Molybdat-LDH-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyole modifiziert wurden, in dem ein Molybdat-LDH-Katalysator in Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder einem Polyol suspendiert

007 158

und für einige Stunden bis zu mehreren Tagen bei erhöhter Temperatur in Suspension gehalten wird, anschließend der modifizierte Katalysator isoliert und getrocknet wird.

10. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 9 zur Generierung von Singulett Sauerstoff aus H_2O_2 .

O.Z.1273

11.04.2005

DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & Co KG

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC⁸:
C07B 33/00 (2006.01); **B01J 23/28** (2006.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C07B, B01J

Konsultierte Online-Datenbank:
WPI, EPODOC, PAJ, CAPLUS

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **13. April 2005** eingereichten Ansprüchen 1-11 erstellt.

Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	Wahlen, Joos et al. " Solid materials as sources for synthetically useful singlet oxygen " Advanced Synthesis & Catalysis (2004), 346(2+3), 152-164 (abstract). CAPLUS [online] Copyright 2006 ACS on STN [retrieved on 13. März 2006 (13.03.2006)]. Retrieved from: STN International, Karlsruhe. Accession No. 2004:323431 CAPLUS; in der Anmeldung zitiert. <i>Zusammenfassung</i> --	1-11
A	US2002095055 A1 (BHARATHI B et al.) 18. Juli 2002 (18.07.2002) <i>Absatz [0018], Beispiele 1b, 8</i> --	1-11
A	EP1403234 A2 (DSM FINE CHEM AUSTRIA NFG GMBH & CO KG) 31. März 2004 (31.03.2004) <i>Anspruch 1, Absätze [0017], [0018]</i> --	1-11
A	Pinnavaia T J et al. " On the nature of selective olefin oxidation catalysts derived from molybdate- and tungstate-intercalated layered double hydroxides" Applied Catalysis A: General 1998, 167, 65-74. <i>Zusammenfassung</i> --	1-11

Datum der Beendigung der Recherche:
14. März 2006

☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. MÜLLER-HIEL

⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung von **Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung** für einen Fachmann **nahellegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	Nardello V et al. " Singlet oxygen generation from H₂O₂/MoO₄²⁻: peroxidation of hydrophobic substrates in pure organic solvents " Tetrahedron Letters 2002, 43, 8731-8734. <i>Zusammenfassung</i> -----	1-11