



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 069 T2** 2005.09.01

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 353 750 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 069.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/00340**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 715 433.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/058844**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **01.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B01J 31/02**

**C07C 45/29, C07C 45/30, C07C 51/16,**

**C07C 51/29, C08F 2/38, C07C 7/20,**

**C08K 5/3492, C07D 211/94**

(30) Unionspriorität:

**01810059**

**23.01.2001**

**EP**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**ZEDDA, Alessandro, CH-4056 Basel, CH; SALA,  
Massimiliano, I-41100 Modena, IT; SCHNEIDER,  
Armin, 79106 Freiburg, DE**

(54) Bezeichnung: **STABILE FREIE NITROXYLRADIKALE ALS OXIDATIONSKATALYSATOREN UND OXIDATIONS-  
VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft stabile freie Nitroxylradikale. Stabile freie Nitroxylradikale sind bei zahlreichen industriellen Anwendungen verwendbar, wie zum Beispiel als Stabilisatoren, um vinylaromatische Monomere vor einer vorzeitigen Polymerisation während der Destillation oder Reinigung zu schützen, als Polymerisationsregulatoren bei kontrollierten radikalischen Polymerisationsverfahren und als Oxidationskatalysatoren bei heterogenen und homogenen Oxidationsreaktionen. Sie sind besonders verwendbar als Katalysatoren für die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen oder zu Carbonsäuren unter Verwendung eines Alkalihypohalits als Oxidationsmittel. Demzufolge sind ein Oxidationsverfahren und die Verwendung dieser stabilen freien Nitroxylradikale als Oxidationskatalysatoren ebenfalls Gegenstände der Erfindung.

**[0002]** Selektivität ist bei Oxidationsverfahren von primärer Bedeutung. Weitere funktionelle Gruppen, die in dem Molekül vorhanden sind, wie zum Beispiel Doppelbindungen, sollten im Allgemeinen unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen werden. Häufig ist die angestrebte Oxidation von sekundären neben primären Alkoholfunktionen oder umgekehrt erwünscht, ohne dass die jeweilige andere Funktion angegriffen wird. Bei der Synthese von Aldehyden aus primären Alkoholen werden häufig Carbonsäuren als Nebenprodukte der Oxidationsreaktion (Über-Oxidation) gebildet, und die Oxidation von 1,2-Diolen oder  $\alpha$ -Hydroxyketonen ist häufig von C-C-Spaltungsreaktionen begleitet.

**[0003]** Es ist bekannt, dass primäre und sekundäre Alkohole in die entsprechenden Carbonylverbindungen unter Verwendung wässriger Natriumhypochloritlösung in Anwesenheit von katalytischen Mengen an organischen Nitroxylradikalen (A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, Synthesis, 1996, 1153) übergeführt werden können.

**[0004]** Ebenfalls bekannt ist es, dass Alkohole durch Cu(I) und Sauerstoff in Anwesenheit eines Nitroxylradikals (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, TEMPO) oxidiert werden können.

**[0005]** Dies wird beispielsweise beschrieben von Semmelhack, M. F.; Schmid, Christopher R.; Cortes, David A.; Chou, Chuen S. "Oxidation of alcohols to aldehydes with oxygen and cupric ion, mediated by nitrosonium ion" in J. Am. Chem. Soc. (1984), 106(11), 3374–6, beschrieben.

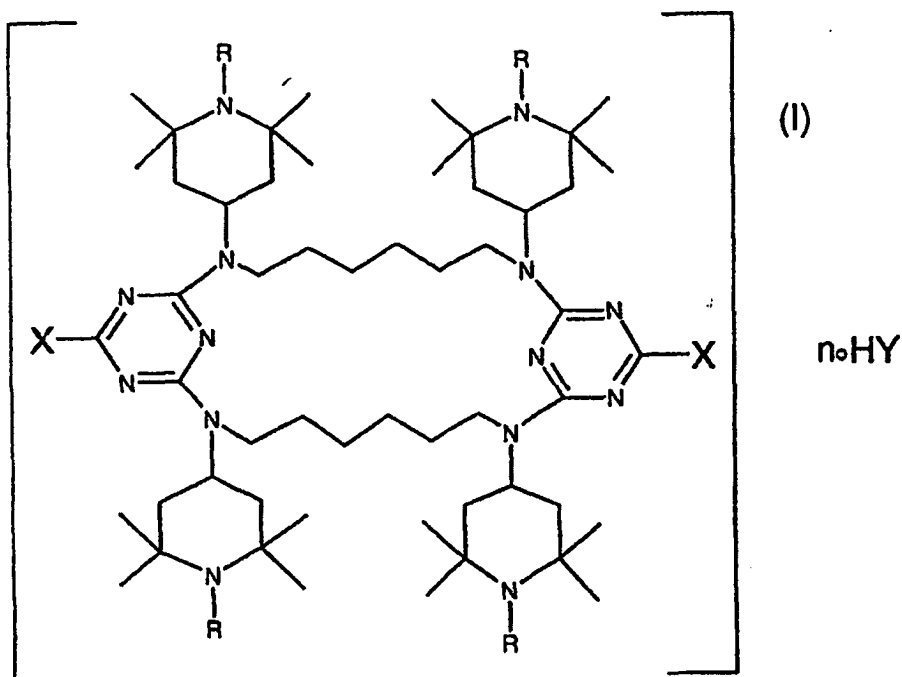
**[0006]** Bislang wurden derartige Reaktionen – insbesondere wenn 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) verwendet wurde – vorwiegend in homogener Phase durchgeführt. Die Reaktionen wurden entweder stöchiometrisch oder katalytisch im Hinblick auf TEMPO oder das hieraus resultierende Oxidationsprodukt durchgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bei derartigen Verfahren erweist sich häufig als umständlich und mühsam, da ein großer Aufwand erforderlich ist, um den Katalysator und seine Begleitprodukte zu entfernen.

**[0007]** Das Dokument Miyazawa, T.; Endo, T.: "Oxidation of benzyl alcohol with Fe(III) using polymers containing the nitroxyl radical structure as a mediator", Journal of Polymer Science 23 (1985) 2487–94, umfasst TEMPO-Einheiten, die für die Verwendung als Oxidationskatalysatoren zur Erzielung von Carbonylverbindungen aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen an ein Polymergerüst geknüpft sind. Die einzelnen TEMPO-Einheiten sind in 4-Stellung über eine Oxymethylen-Einheit gebunden, wobei das Polymere ein Polystyrol-homo- oder -copolymer ist. Basische Gruppen X oder Triazin-Einheiten sind nicht anwesend.

**[0008]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass spezielle cyclische oligomere stabile freie Nitroxylradikale ideale Katalysatoren bei homogenen und heterogenen Oxidationsreaktionen sind, welche aus den Reaktionsprodukten einfach entfernt werden können.

**[0009]** Weiterhin besitzen die vorliegenden Verbindungen eine hohe katalytische Aktivität und ausgezeichnete Selektivität.

**[0010]** Ein Gegenstand der Erfindung ist daher eine Verbindung der Formel (I)



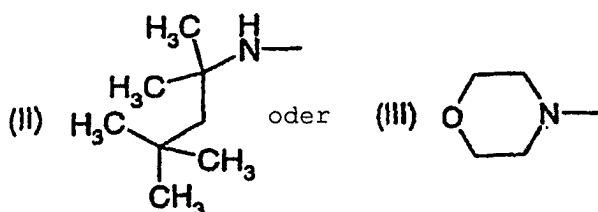
worin

zumindest einer der Substituenten R für -O• steht und die anderen Wasserstoff oder OH sind;  
 $\text{X}-\text{NR}_1\text{R}_2$  bedeutet, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl sind oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der weiterhin durch ein O-Atom unterbrochen sein kann;

HY eine organische oder anorganische Säure ist; und

n für 0 oder eine Zahl von 1–4 steht.

**[0011]** Vorzugsweise ist X ein Strukturelement der Formel



**[0012]** Meist bevorzugt besitzt X die Formel (II).

**[0013]** Bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (I), worin zumindest zwei der Substituenten R für -O• stehen, bevorzugter 50 bis 100% der Substituenten R für -O• stehen.

**[0014]** Vorzugsweise ist HY ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen enthaltenden anorganischen Protonensäuren, Phosphor enthaltenden anorganischen Säuren, Schwefel enthaltenden anorganischen Säuren, einer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylcarbonsäure oder einer Perfluor- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylcarbonsäure oder einer aromatischen Carbonsäure. Bevorzugter steht HY für HCl,  $\text{HClO}_4$ , HBr,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  oder Benzoesäure.

**[0015]** Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, worin n für 0 steht.

**[0016]** Die Verbindungen können aus den entsprechenden Aminvorläufern (R bedeutet H) hergestellt werden, die zum Beispiel in US-4 442 250 beschrieben sind. Besitzt X die Formel (II), ist der Aminvorläufer ein Handelsprodukt, Chimassorb® 966, das von Ciba Specialty Chemicals in den Handel gebracht wird.

**[0017]** Die Oxidation kann in Analogie zu der in US-5 654 434 beschriebenen Oxidation von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Wasserstoffperoxid durchgeführt werden. Ein weiteres ebenfalls geeignetes Oxidationsverfahren wird in WO 00/40550 unter Verwendung von Peressigsäure beschrieben.

**[0018]** Wie zuvor beschrieben, muss die Oxidation nicht notwendigerweise durchgeführt werden, bis sämtliche Piperidinstickstoffatome oxidiert sind. Sie kann bei zahlreichen Stufen vorher abgebrochen werden, wobei man so zu einer Produktmischung gelangt, die Einheiten  $\text{NH}$ ,  $\text{NOH}$  und  $\text{NO}\bullet$  enthält.

**[0019]** Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder zu Aldehyden in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe eines Oxidationsmittels, das die Durchführung der Oxidation in Anwesenheit eines homogenen oder heterogenen Oxidationskatalysators der Formel (I) umfasst.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder zu Carbonsäuren in wässrigen Lösungsmitteln mit Hilfe eines Oxidationsmittels, das die Durchführung der Oxidation in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Oxidationskatalysators der Formel (I) umfasst.

**[0021]** Einer der Vorteile besteht darin, dass die Verbindung der Formel (I) durch anorganische Säuren protoniert werden kann und aus organischen Lösungsmitteln durch Waschen mit Wasser zurückgewonnen werden kann.

**[0022]** Beispiele für Oxidationsmittel sind Sauerstoff enthaltende organische oder anorganische Verbindungen. Typisch sind organische Persäuren, wie Peressigsäuren,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Hypohalite, Halite, Halogenide und Sauerstoff selbst oder Kombinationen derselben.

**[0023]** Bevorzugt ist ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder zu Aldehyden oder von Alkoholen zu Carbonsäuren mit Hilfe von Peressigsäure,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Hypohaliten, Haliten, Halogeniden und Sauerstoff selbst oder Kombinationen derselben, unter neutralen oder alkalischen Bedingungen, oder Metallionen, ausgewählt unter  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ru(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  und Mischungen hiervon und Sauerstoff als Oxidationsmittel, das die Durchführung der Oxidation in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Oxidationskatalysators der Formel (I) umfasst.

**[0024]** Der Oxidationskatalysator kann auch eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) sein.

**[0025]** Vorzugsweise wird der Oxidationskatalysator in einer Menge von 0,1 bis 20%, insbesondere 0,5% bis 10% und meist bevorzugt von 0,5 bis 5%, bezogen auf Gewicht, basierend auf dem verwendeten Alkohol zugegeben.

**[0026]** Im Allgemeinen ist ein Verfahren, das die Durchführung der Oxidation mit Hilfe eines Alkalihypohalits unter neutralen oder alkalischen Bedingungen umfasst, bevorzugt.

**[0027]** Vorzug gegeben wird einem Verfahren, das als Alkalihypohalit  $\text{LiOCl}$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KOCl}$ ,  $\text{KIOBr}$ ,  $\text{NaOBr}$  oder  $\text{KOBBr}$  verwendet.

**[0028]**  $\text{LiOCl}$ ,  $\text{NaOCl}$  und  $\text{KOCl}$  sind besonders bevorzugt, wobei  $\text{NaOCl}$  meist bevorzugt ist.

**[0029]** Das Hypohalit wird vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung dem zu oxidierenden Alkohol zugesetzt. Die Konzentration kann innerhalb eines breiten Bereichs variieren und beträgt vorzugsweise 5% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, an aktivem Chlor, basierend auf dem zu oxidierenden Alkohol.

**[0030]** Gemeinsam mit dem Oxidationsmittel kann die wässrige Lösung mit Hilfe eines Pulvers neutral oder alkalisch gemacht werden. Bevorzugte Puffer sind wässrige Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden, Alkali- und Erdalkalicarbonaten und den entsprechenden Hydrogencarbonaten und Alkali- oder Erdalkaliphosphaten und den entsprechenden Hydrogen- und Dihydrogenphosphaten.

**[0031]** Alkalihydrogencarbonate sind besonders bevorzugt, wobei Natriumhydrogencarbonat ganz besonders bevorzugt ist.

**[0032]** Vorzugsweise wird das Verfahren bei einer Temperatur von geringer als  $30^\circ\text{C}$ , bevorzugter bei einer Temperatur zwischen  $5^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt.

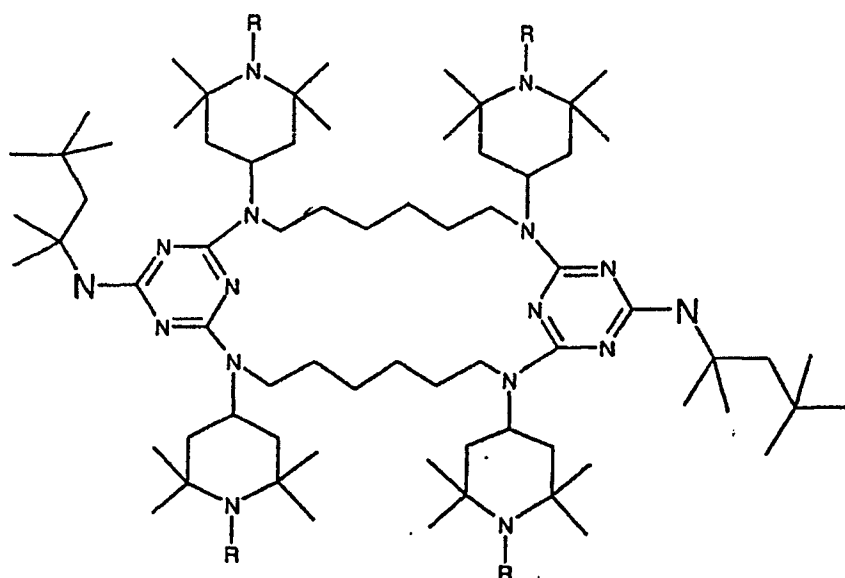
**[0033]** Der pH-Wert der wässrigen Oxidationslösung nach der Zugabe des gewünschten Puffers liegt im Bereich von 7 bis 12, insbesondere im Bereich von 8 bis 11 und ganz besonders im Bereich von 8 bis 10.

**[0034]** Der zu oxidierende Alkohol kann ein Monoalkohol, Diol oder Polyol, monomer oder polymer wie Stärke oder Pulpe, wasserlöslich oder wasserunlöslich oder andere funktionelle Gruppen neben Hydroxy enthaltende Moleküle sein.

**[0035]** Im Fall von flüssigen Alkoholen kann die Reaktion ohne den Zusatz weiterer Lösungsmittel durchgeführt werden, jedoch kann es vorteilhaft sein, die Oxidation in höherer Verdünnung durchzuführen.

**[0036]** Die Verbindungen der Formel (I) können auch als Polymerisationsregulatoren bei der kontrollierten freien radikalischen Polymerisation, beispielsweise wie in US-5 322 912 beschrieben, als Polymerisations-Inhibitoren während der Destillation oder Reinigung von vinylaromatischen Monomeren oder als Flammverzögerer verwendet werden.

#### Herstellungsbeispiele Beispiel 1



R = H, O° zumindest einer ist O°

**[0037]** Man gibt in einen 500 ml-Dreihalskolben 50 g CHIMASSORB® 966, 250 ml Toluol und 42 g Kaliumcarbonat. Die heterogene Mischung wird bei 5–10°C gekühlt und unter kräftigem Rühren mit 72,5 g einer Lösung von Peressigsäure (35%) in Essigsäure langsam im Verlauf von 1 Stunde versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 5–10°C stehen und versetzt mit 10 g Kaliumcarbonat. Nachdem man sich die Temperatur spontan auf 25°C erhöhen ließ, wurde die Reaktion weitere 2 Stunden bei 25–30°C durchgeführt; hier-nach erhöhte man die Temperatur bis auf 50°C und behielt 1 Stunde bei. Die Mischung wurde anschließend unter vermindertem Druck konzentriert und das Rohprodukt mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhielt 44 g des gewünschten rosafarbenen Produkts.

**[0038]** Um die Reinheit des Nitroxylprodukts zu erhöhen, wurde die Kristallisation des nicht-umgesetzten CHIMASSORB® 966 viermal in Methylenchlorid wiederholt. Die organische Schicht wurde dann konzentriert und unter Vakuum getrocknet, wobei man einen rosafarbenen Feststoff mit den folgenden analytischen Daten erhielt:

Schmelzbereich:	267–270°C
Nitroxylausbeute durch ESR:	95%

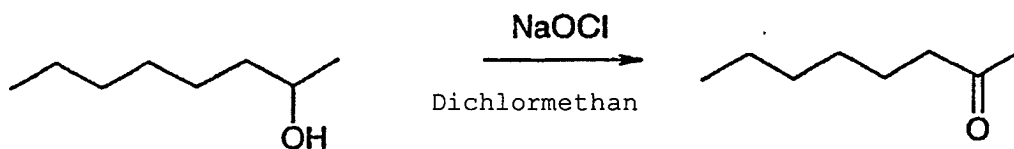
#### Beispiel 2

**[0039]** Man gab in einen Kolben 1 g des Produkts von Beispiel 1 zu 100 g einer 37%igen Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser. Die Mischung wurde 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis man eine homogene gelb gefärbte Lösung erhielt. Das Wasser wurde verdampft und das verbliebene Salz unter Vakuum getrocknet.

## Beispiele für die Verwendung als Katalysator bei Oxidationsreaktionen

## Beispiel A

Verwendung als homogener Katalysator für die Alkoholoridation in organischen Lösungsmitteln



**[0040]** In einen Kolben gab man 0,072 g (0,05 mmol) des Produkts von Beispiel 1, 2,5 g (19,2 mmol) 2-Octanol und 10 ml Dichlormethan und 2,8 g  $\text{KHCO}_3$  (20% fest); die heterogene Mischung wurde auf 10–15°C gekühlt und hiernach wurden 13,8 g einer wässrigen Lösung von NaOCl (10,5%) zugetropft. Nach 3 Stunden wurde die rohe organische Schicht unter Verwendung von GC analysiert: 98,6% 2-Octanon wurden als gewünschtes Produkt erhalten.

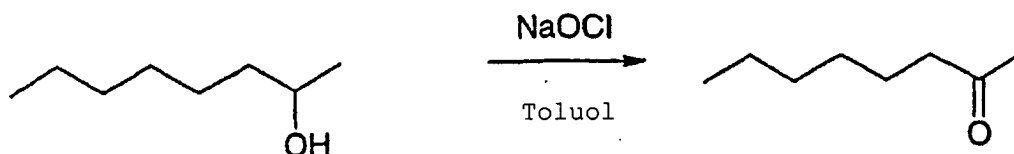
## Beispiel B

Rückgewinnung des Katalysators

**[0041]** Die organische Schicht der Reaktionsmischung von Beispiel A wurde von der wässrigen Phase abgetrennt und mit 10 ml konzentrierter HCl (37% in Wasser) gerührt. Nach 30 Minuten wurde die farblose organische Schicht von der leicht gelb gefärbten wässrigen Phase abgetrennt. Das Wasser wurde verdampft und das abgetrennte Salz des Katalysators wurde unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel C

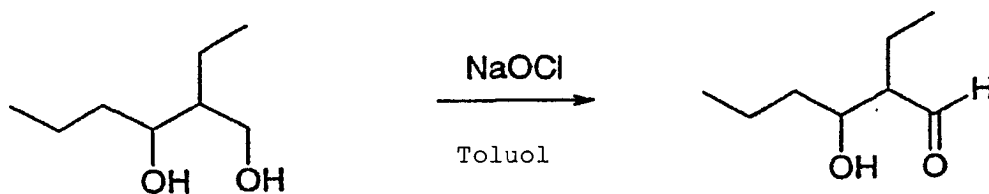
Verwendung als heterogener Katalysator für die Alkoholoridation in organischen Lösungsmitteln



**[0042]** Man gab in einen Kolben 0,072 g (0,05 mmol) des Produkts von Beispiel 1, 2,5 g (19,2 mmol) 2-Octanol, 10 ml Toluol und 2,8 g  $\text{KHCO}_3$  (20% fest); die heterogene Mischung wurde auf 10–15°C gekühlt und dann mit 13,2 g einer wässrigen Lösung von NaOCl (10,5%) versetzt. Nach 2 Stunden wurde die rohe organische Schicht unter Verwendung von GC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR analysiert und man erhielt 100% 2-Octanon als gewünschtes Produkt. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der rohen Reaktionsmischung zurückgewonnen.

## Beispiel D

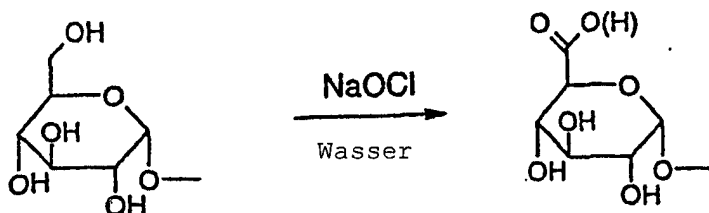
Verwendung als heterogener Katalysator bei der selektiven Oxidation von primären Alkoholen in organischen Lösungsmitteln



**[0043]** Man gab in einen Kolben 0,06 g (0,42 mmol) des Produkts von Beispiel 1, 2,5 g (17,1 mmol) 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 10 ml Toluol. Die heterogene Mischung wurde auf 10–15°C gekühlt und danach wurden 9,8 g einer wässrigen Lösung von NaOCl (13%) zugetropft, wobei man den pH unter Verwendung einer wässrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zwischen 8,5 und 9,5 hielt. Nach 2 Stunden wurde die rohe organische Schicht unter Verwendung von GC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR analysiert und man erhielt 77% 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal als gewünschtes Produkt. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der rohen Reaktionsmasse zurückgewonnen.

## Beispiel E

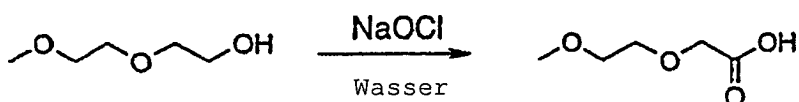
Verwendung als heterogener Katalysator für die Oxidation von Alkoholen in Wasser



**[0044]** In einen Kolben gab man 0,02 g (0,014 mmol) des Produkts von Beispiel 1, 0,195 g (1,0 mmol) Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid und 10 ml Wasser; die Mischung wurde bei Raumtemperatur gehalten und hiernach wurden 8 ml einer wässrigen NaOCl-Lösung (0,5 M) zugetropft, wobei man den pH unter Verwendung einer 0,12 M-Lösung von NaOH bei 9,5 hielt. Nach 2 Stunden wurde die rohe Reaktionsmischung unter Verwendung von HPLC analysiert. Man erhielt 96% Carbonsäure als erwünschtes Produkt. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der rohen Reaktionsmischung zurückgewonnen.

## Beispiel E

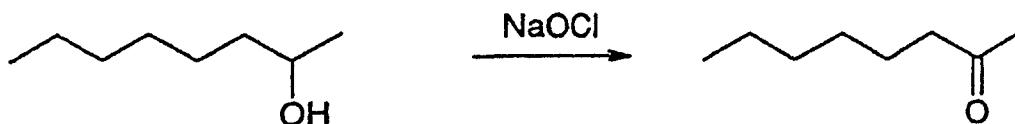
Verwendung als homogener Katalysator für die Oxidation von Alkoholen in Wasser



**[0045]** In einen Kolben gab man 0,30 g (0,2 mmol) des Produkts von Beispiel 2, 2,5 g (20,8 mmol) Diethylen-glykolmonomethylether und 10 ml Wasser. Die Mischung wurde auf 10–15°C gekühlt und hiernach wurden 48 g einer wässrigen NaOCl-Lösung (13%) zugetropft, wobei man den pH unter Verwendung einer wässrigen KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung zwischen 6 und 7 hielt. Nach 4 Stunden wurde die rohe Lösung unter Verwendung von GC und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR analysiert. Man erhielt als gewünschtes Produkt 95% Carboxysäure. Der Katalysator wurde durch Ausfällen bei pH > 8 und Filtrieren der Reaktionsmischung gewonnen.

## Beispiel F

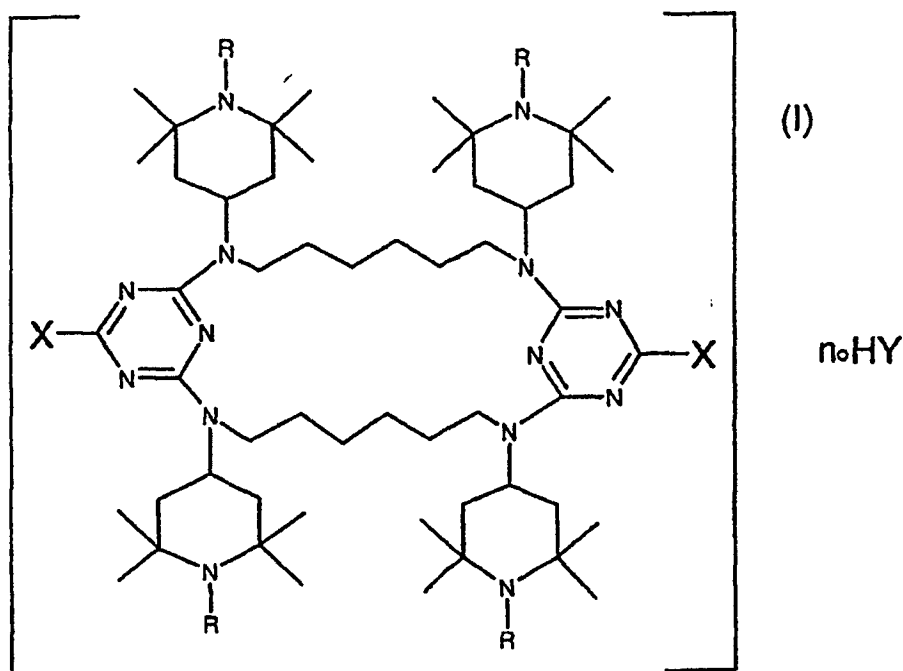
Verwendung als Katalysator für die Oxidation von Alkoholen in Abwesenheit von Lösungsmittel



**[0046]** In einen Kolben gab man 125  $\mu$ l (0,8 mmol) 2-Octanol, 3,2 mg (8  $\mu$ mol) des Produkts von Beispiel 1 und 2,86 ml NaOCl-Lösung (0,35 M; 1,0 mmol; pH 9,1 mit KHCO<sub>3</sub>); die Mischung wurde unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur gehalten. Nach einer Stunde wurde die rohe organische Schicht unter Verwendung von GC analysiert; 100% 2-Octanon wurden als gewünschtes Produkt erhalten. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der rohen Reaktionsmischung zurückgewonnen.

## Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (I)



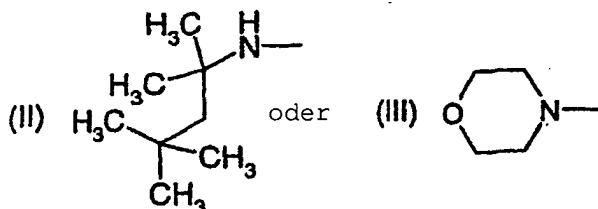
worin

zumindest einer der Substituenten R für  $-\text{O}^\bullet$  steht und die anderen Wasserstoff oder OH bedeuten;  
 $\text{X}-\text{NR}_1\text{R}_2$  ist, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der weiterhin unterbrochen sein kann durch ein O-Atom;

HY eine organische oder anorganische Säure ist; und

n für 0 oder eine Zahl von 1–4 steht.

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin X ein Strukturelement der Formel



ist.

3. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin n für 0 steht und zumindest zwei der Substituenten R für  $-\text{O}^\bullet$  stehen.

4. Verfahren zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder zu Aldehyden oder von Alkoholen zu Carbonsäuren mit Hilfe eines Oxidationsmittels, das die Durchführung der Oxidation in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Oxidationskatalysators der Formel (I) umfasst.

5. Verfahren zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder zu Aldehyden oder von Alkoholen zu Carbonsäuren gemäß Anspruch 4 mit Hilfe von Peressigsäure,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Hypohaliten, Haliten, Halogeniden und Sauerstoff selbst oder Kombinationen derselben, unter neutralen oder alkalischen Bedingungen oder Metallionen, ausgewählt unter Cu(I), Cu(II), Ru(II), Co(II), Mn(II) und Mischungen hiervon und Sauerstoff als Oxidationsmittel, das die Durchführung der Oxidation in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Oxidationskatalysators der Formel (I) umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, das die Zugabe des Oxidationskatalysators in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den verwendeten Alkohol, umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, das die Durchführung der Oxidation mit Hilfe eines Alkaliypohalits ausgewählt unter LiOCl, NaOCl, KOCl, LiOBr, NaOBr oder KOBr unter neutralen oder alkalischen Bedingungen



umfasst.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, das die Durchführung der Reaktion bei einer Temperatur von weniger als 30°C und bei einem pH zwischen 7 und 12 umfasst.

9. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Katalysator für die selektive Oxidation von Alkoholen zu Ketonen oder Aldehyden oder zu Carbonsäuren.

10. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Polymerisationsregulator bei der kontrollierten Polymerisation über freie Radikale als Polymerisations-Inhibitor während der Destillation oder Reinigung von vinylaromatischen Monomeren oder als Flammverzögerer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen