

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/50

C07C 45/34 C07C 51/25

C07B 41/00

//C07C35/205, C07C49/413



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816711.2

[43] 公开日 2004年11月17日

[11] 公开号 CN 1547564A

[22] 申请日 2002.6.12 [21] 申请号 02816711.2

[30] 优先权

[32] 2001.7.2 [33] DE [31] 10131522.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006411 2002.6.12

[87] 国际公布 WO2003/004447 德 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.26

[71] 申请人 德古萨公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 A·科赫勒 C·乔斯特

R·A·舍尔顿

S·M·M·查特爾

I·W·C·E·阿伦德斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

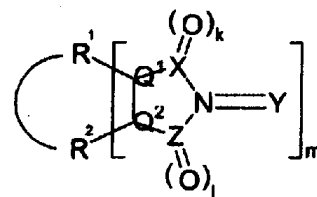
代理人 谭明胜 马崇德

权利要求书3页 说明书10页

[54] 发明名称 制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的方法

[57] 摘要

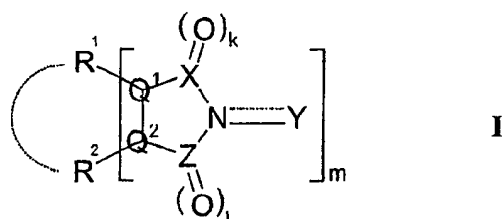
本发明涉及用于将不饱和烃催化氧化以形成氧化产物, 和随后通过将氧化产物氢化来制备饱和醇、酮、醛或羧酸化合物的方法。在氧化期间, 在自由基引发剂存在下使用式(I)化合物作为催化剂, 其中 R¹、R² = H、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基, 所述基团分别具有 1-20 个碳原子、SO₃H、NH₂、OH、F、Cl、Br、I 和/或 NO₂, 其中 R¹ 和 R² 是相同或不同的基团, 或者 R¹ 和 R² 可经由共价键彼此连接; Q¹、Q² = C、CH 或 N, 并且相同或不同; X、Z = C、S 或 CH₂; Y = O 或 OH; k = 0、1 或 2; l = 0、1 或 2; 且 m = 1-100。可使用过氧化物或偶氮化合物作为自由基引发剂。优选的反应物是脂族或芳族环状化合物。



I

1. 制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的方法，其中所用的原料化合物是不饱和烃，包括首先在自由基引发剂存在下使用催化剂和含氧气体将所述不饱和烃氧化，所用催化剂是式 I 化合物

5



其中 R^1 、 $R^2 = H$ 、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基，所述基团分别具有 1 - 20 个碳原子、 SO_3H 、 NH_2 、 OH 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 和/或 NO_2 ，其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的基团，或者 R^1 和 R^2 可经由共价键彼此连接，

Q^1 、 $Q^2 = C$ 、 CH 或 N ，并且相同或不同，

X 、 $Z = C$ 、 S 或 CH_2 ，

$Y = O$ 或 OH ，

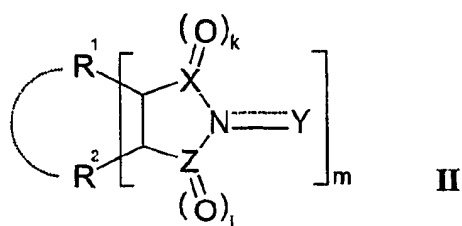
15 $k = 0$ 、 1 或 2 ，

$l = 0$ 、 1 或 2 ，且

$m = 1 - 100$ ，

其特征在于通过随后的氢化将氧化产物还原，以形成饱和醇、酮、醛和/或羧酸化合物。

20 2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂是式 II 化合物



其中 R^1 、 $R^2 = H$ 、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基，所述基团分别具有 1 - 20 个碳原子、 SO_3H 、 NH_2 、 OH 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 和/或

25

NO_2 ，其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的基团，或者 R^1 和 R^2 可经由共价键彼此连接，

X 、 $\text{Z} = \text{C}$ 、 S 或 CH_2 ，

$\text{Y} = \text{O}$ 或 OH ，

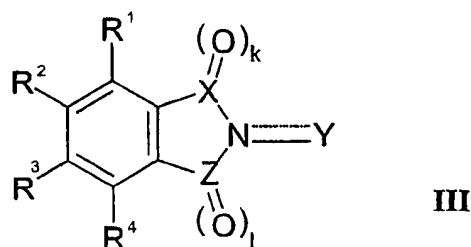
5 $k = 0$ 、 1 或 2 ，

$l = 0$ 、 1 或 2 ，且

$m = 1 - 3$ 。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所述催化剂是式 III 化合物

10



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 $\text{R}^4 = \text{H}$ 、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或

15 I 和/或 NO_2 ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是相同或不同的基团，

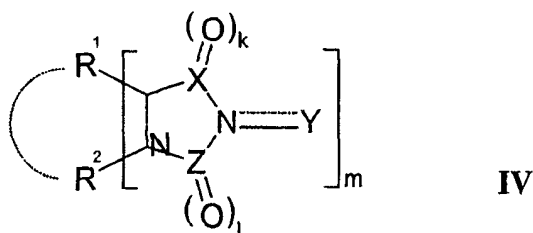
X 、 $\text{Z} = \text{C}$ 、 S 和/或 CH_2 ，

$\text{Y} = \text{O}$ 或 OH ，

$k = 0$ 、 1 或 2 ，且

$l = 0$ 、 1 或 2 。

20 4. 权利要求 1 的方法，其特征在于使用式 IV 的乙内酰脲衍生物作为催化剂，



25 其中 R^1 、 $\text{R}^2 = \text{H}$ 、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基，所述

基团分别具有 1 - 20 个碳原子、SO₃H、NH₂、OH、F、Cl、Br、I 和/或 NO₂，其中 R¹ 和 R² 是相同或不同的基团，或者 R¹ 和 R² 可经由共价键彼此连接，

X、Z = C、S 或 CH₂，

5 Y = O 或 OH，

k = 0、1 或 2，

l = 0、1 或 2，且

m = 1 - 3。

10 5. 权利要求 1 - 4 至少一项的方法，其特征在于所述不饱和烃是具有 3 - 25 个碳原子的直链和支链烯烃、炔烃、二烯烃和三烯烃。

6. 权利要求 1 - 4 至少一项的方法，其特征在于所述不饱和烃是具有 5 - 25 个环原子的环烯烃、环二烯烃或环三烯烃。

15 7. 权利要求 6 的方法，其特征在于所述欲氧化的环烃是至少一种选自下列的化合物：环己烯、环己二烯、取代的不饱和环 C₆-化合物、环庚烯、环庚二烯、取代的不饱和环 C₇-化合物、环辛烯、环辛二烯、取代的不饱和环 C₈-化合物、环壬烯、环壬二烯、取代的不饱和环 C₉-化合物、环癸烯、环癸二烯、取代的不饱和 C₁₀-化合物、环十一碳烯、环十一碳二烯、取代的不饱和环 C₁₁-化合物、环十二碳烯、环十二碳二烯、环十二碳三烯、取代的不饱和环 C₁₂-化合物、环十五碳烯、环十五
20 碳二烯、环十五碳三烯、取代的不饱和环 C₁₅-化合物、三乙烯基环己烷或三乙烯基环己烯。

8. 权利要求 1 - 7 任一项的方法，其特征在于所述自由基引发剂是过氧化物或偶氮化合物。

25 9. 权利要求 1 - 8 任一项的化合物，其特征在于所述催化氧化是在 0 - 500℃ 温度下进行的。

10. 权利要求 1 - 9 任一项的方法，其特征在于所述氧化剂是包含 5 - 100% 体积氧的气体。

11. 权利要求 1 - 10 任一项的方法，其特征在于所述催化氧化是在 1 - 100 巴压力下进行的。

30

制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的方法

5 本发明涉及通过将不饱和烃催化氧化，然后将氧化产物氢化来制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的方法。

在有机化学工业中，烃的氧化是重要反应。对于这些氧化，可使用化合物例如 KMnO_4 、 CrO_3 或 HNO_3 作为氧化剂。然而，首先，这些化合物具有成本较高的缺点，其次，在使用它们时会生成不需要的副产物，这些副产物可带来处置问题和生态污染。

10 因此，优选使用基于过氧化物或 N_2O 的氧化剂。然而，最廉价的氧化剂是纯净形式或作为大气中氧气的分子氧。然而，氧自身通常不适于氧化烃，因为以能量有利的三线态形式存在的 O_2 分子的反应性不充分。

15 通过使用氧化还原金属催化剂，能够利用分子氧来氧化有机化合物。有大量工业方法是基于金属催化的烃的自动氧化。因此，例如，用 O_2 将环己烷氧化成环己醇或环己酮的反应是用锰或钴盐进行的（“有机化学工业” [Industrielle Organische Chemie] 1994, 260, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim)。这些工业方法是基于自由基链机制。其中双游离基氧与烃自由基反应，形成过氧基，然后通过夺取另一个烃上的 H 原子来实现链增长。然而，除了金属盐以外，有机分子也起自由基引发剂的作用。

20 这些方法的缺点是，随着转化率的增加，选择性大大降低，因此这些方法必须以非常低水平的转化率进行。例如，将环己烷氧化成环己醇/环己酮的反应是以 10 - 12% 的转化率进行，这样选择性是 80 - 85%（“有机化学工业” [Industrielle organische chemie] 1994, 261, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim)。在另一个重要的工业自动氧化方法——将枯烯氧化成氢过氧化枯烯——中，转化率为约 30%，对于氢过氧化枯烯的选择性是约 90%（“有机化学工业” [Industrielle organische chemie] 1994, 383, VCH 30 Verlagsgesellschaft mbH Weinheim)。

金属催化的一种替代方法是使用催化剂系统例如 N-羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI)。然而，尽管使用了大量催化剂（最高达与反应物等摩尔

比例), 但是这种方法的反应速度仍然不令人满意(J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123-137)。US 5030739 描述了使用 N-羟基二羧酸酐亚胺将异戊二烯衍生物进行烯丙型氧化以生成相应的丙烯醛化合物。

5 一般情况下, 相对于反应物, 使用至少 10 mol%的催化剂, 可使用更高量的催化剂来提高反应速度(J. Org. Chem. 1995, 60, 3934-3935)。

10 该系统的进一步发展是使用助催化剂。可使用的助催化剂有金属化合物, 特别是重金属盐, 酶或强的布朗斯台德酸。Ishii 等人发现, 与使用 NHPI 但不使用金属盐的氧化相比, 和作为助催化剂的金属盐联合使用的 NHPI 可具有一些优点(例如 EP 0878234, EP 0864555, EP 0878458, EP 0858835, JP 11180913, J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123-137)。然而, 除了包含不希望的重金属以外, 这些系统的缺点还在于, 也使用了大量 NHPI。为了保证满意的反应速度, 必须使用至少 10 mol%的催化剂。还有一个缺点是, 所用的氧化还原金属部分
15 催化了产物进一步反应, 由此降低了反应的选择性。

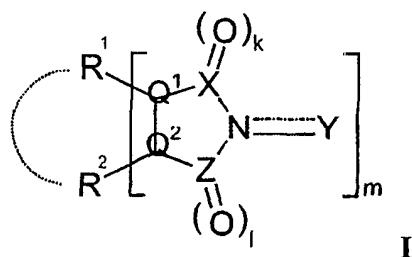
仅使用催化剂, 而不使用助催化剂的方法也是已知的。然而, 这些方法仅限于氧化活性特别高的反应物例如醚、酯或异戊二烯衍生物。

20 另一方法是一起使用 NHPI 和醇或醛化合物(Chem. Commun. 1999, 727-728, Tetrahedron Letters 1999, 40, 2165-2168, Chem. Commun. 1997, 447-448)。这些方法的缺点是形成了偶联产物, 和使用高的催化剂/反应物比例(10 mol%)。

25 DE 19723890 描述了用于制备芳族和杂芳族醛和酮化合物的由有机催化剂(3-氨基-NHPI)和氧化还原酶漆酶组成的氧化系统。但是催化剂的用量也非常高。此外, 由于使用了酶, 该方法具有使用生物必需缓冲系统的复杂反应系统, 这限制了该系统的广泛应用性。现有技术中没有描述过使用 NHPI 来氧化烯烃, 随后氢化。

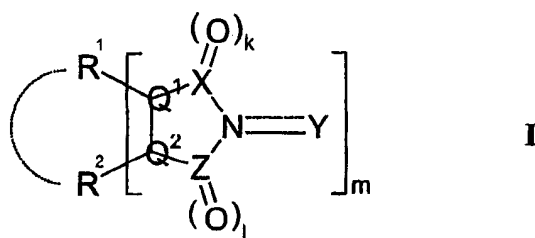
本发明的目的是通过氧化将不饱和烃选择性地转化成饱和醇、醛或酮化合物。特别是, 该方法不用使用任何重金属盐例如乙酸钴。

30 已经惊奇地发现, 式 I 化合物



5 可用于不饱和烃的烯丙型氧化，并且随后充分氢化氧化产物，以减少在氧化中形成的异构体的数目，由此可以以高选择性制得饱和氧官能化的产物。

因此，本发明涉及制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的方法，其中所用的原料是不饱和烃，包括在自由基引发剂存在下使用催化剂和含氧气体将所述不饱和烃氧化以形成氧化产物，并且所用催化剂是式 I
10 化合物



15 其中 R^1 、 $R^2 = H$ ，脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基，所述基团分别具有 1 - 20 个碳原子， SO_3H 、 NH_2 、 OH 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 和/或 NO_2 ，其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的基团，或者 R^1 和 R^2 可经由共价键彼此连接，

Q^1 、 $Q^2 = C$ 、 CH 或 N ，并且相同或不同，

X 、 $Z = C$ 、 S 或 CH_2 ，

20 $Y = O$ 或 OH ，

$k = 0$ 、 1 或 2 ，

$l = 0$ 、 1 或 2 ，且

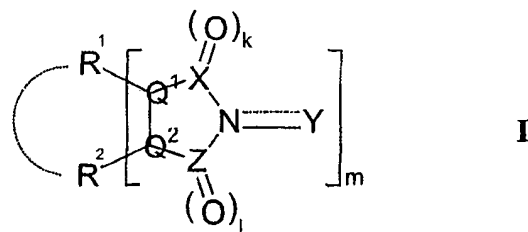
$m = 1 - 100$ ，

其特征在于

通过随后的氢化将氧化产物还原，以形成饱和醇、酮、醛和/或羧酸化合物。

本发明的优点是，甚至在不使用助催化剂、重金属或强酸的情况下，通过氧化就可将不饱和烃转化成醇、醛和酮化合物。采用上述催化剂氧化和随后氧化产物的氢化联合的另一个优点是，减少了在氧化中形成的异构体的数目，由此可以以高选择性制得饱和的氧官能化的产物。这只有通过本发明的氧化和氢化的联合才有可能。在随后不进行氢化的现有技术的氧化中，获得的是只能通过繁重工作量纯化的异构体混合物。

10 用于制备饱和醇、酮、醛和羧酸化合物的本发明方法的特征在于，所用的原料化合物是不饱和烃，首先在自由基引发剂存在下使用催化剂和含氧气体将所述不饱和烃氧化，并且所用的催化剂是式 I 化合物



15

其中 R^1 、 $R^2 = H$ 、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烃基，所述基团分别具有 1 - 20 个碳原子、 SO_3H 、 NH_2 、 OH 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 和/或 NO_2 ，其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的基团，或者 R^1 和 R^2 可经由共价键彼此连接，

20 Q^1 、 $Q^2 = C$ 、 CH 或 N ，并且相同或不同，

X 、 $Z = C$ 、 S 或 CH_2 ，

$Y = O$ 或 OH ，

$k = 0$ 、 1 或 2 ，

$l = 0$ 、 1 或 2 ，且

25 $m = 1 - 100$ ，

通过随后的氢化将氧化产物还原，以形成饱和醇、酮、醛和/或羧酸化合物。

式 I 化合物的实例是 N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-氨基-N-羟基邻

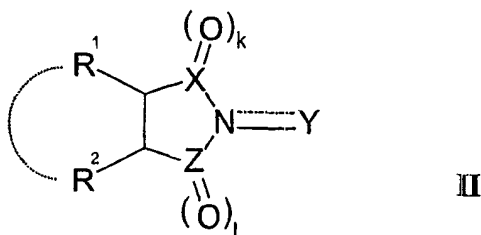
- 苯二甲酰亚胺、3-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四溴-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四氯-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基 hetimide、N-羟基 himimide、N-羟基偏苯三甲酰亚胺、N-羟基-苯-1,2,4-三甲酰亚胺、N,N'-二羟基均苯四甲酰二亚胺、N,N'-二羟基二苯甲酮-3,3',4,4'-四甲酰二亚胺、N-羟基马来酰亚胺、N-羟基-吡啶-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、N-羟基酒石酰亚胺、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、外-N-羟基-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-环己烷-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基萘二甲酰亚胺钠盐或N-羟基-邻苯二磺酰亚胺、乙内酰脲和乙内酰脲衍生物以及N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺。

在本发明方法中，不使用任何金属化合物或酶作为助催化剂。本发明方法可在没有溶剂存在的情况下进行，但是本发明方法优选在有机溶剂中，在没有强酸存在的情况下进行；还可以使用水溶液，其中水溶液的 pH 可在弱酸性至碱性范围内变化。

- 15 氧化优选以这样的方式进行，即，催化剂与待氧化的烃，即饱和和/或不饱和环烃的摩尔比为 $10^{-8} - 1$ ，优选为 $10^{-7} - 0.5$ ，非常特别优选为 $10^{-6} - 0.2$ ，在特别的实施方案中为 $10^{-3} - 0.1$ 。

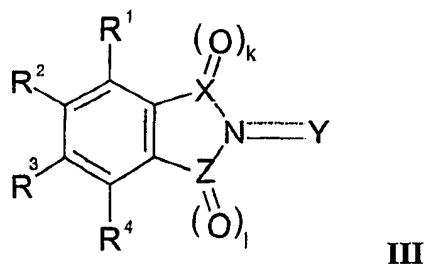
在本发明方法的特别实施方案中或者在特殊情况下，还可以使用式 I 化合物的衍生物。

- 20 优选使用式 II 催化剂，即其中 $Q = C$ ，且 $m = 1$ 的式 I 化合物



其中 R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 Z 、 k 和 l 具有式 I 化合物中所定义的含义。

- 25 式 III 的催化剂是非常特别优选的



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 = H、脂族或芳族烷氧基、羧基、烷氧基羰基或烷基，所述基团分别具有 1 - 20 个碳原子、 SO_3H 、 NH_2 、 OH 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 和/或 NO_2 ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是相同或不同的基团，

X 、 Z = C 、 S 和/或 CH_2 ，

Y = O 或 OH ，

k = 0、1 或 2，且

10 l = 0、1 或 2，其中 k 和 l 必须不能同时为 0。

本发明的氧化优选在液相中于 0 - 300℃，优选 50 - 200℃ 温度下进行。除了溶剂或溶剂混合物以外，欲氧化的化合物本身也可用作溶剂。

欲氧化的化合物一般属于烃类化合物。使用本发明方法，可将多种不饱和有机化合物，例如具有 3 - 25 个碳原子的直链和支链烯烃、二烯烃和三烯烃，和具有 5 - 25 个环单元的取代和未取代的环烯烃、取代或未取代的环二烯烃以及取代和未取代的环三烯烃氧化，然后氢化，从而以高选择性制得相应的醇、酮、醛和/或羧酸化合物。当然，欲氧化的化合物还可以在链或环中含有杂原子例如氮、氧或硫。本发明方法可特别用于氧化环烃例如环己烯、环己二烯、取代的不饱和环 C_6 -化合物、环庚烯、环庚二烯、取代的不饱和环 C_7 -化合物、环辛烯、环辛二烯、取代的不饱和环 C_8 -化合物、环壬烯、环壬二烯、取代的不饱和环 C_9 -化合物、环癸烯、环癸二烯、取代的不饱和环 C_{10} -化合物、环十一碳烯、环十一碳二烯、取代的不饱和环 C_{11} -化合物、环十二碳烯、环十二碳二烯、环十二碳三烯、取代的不饱和环 C_{12} -化合物、环十五碳烯、环十五碳二烯、环十五碳三烯、取代的不饱和环 C_{15} -化合物、三乙烯基环己烷或三乙烯基环己烯。

通过本发明方法将上述化合物进行烯丙型氧化可生成多种化合物

的混合物。通过气相色谱法分析氧化产物，结果表明存在多种化合物。然而，对于本发明来说，化合物的数目以及化合物自身并不重要，因为氧化产物仅是醇、酮、醛或羧酸制备过程中的中间体。这些氧化产物将被用于氢化。令人惊奇的是，与氢化之前相比，氢化产物含有较少的化合物，具有高选择性。

反应混合物还可以包含自由基引发剂，其可以本身是自由基或者可以分解以形成自由基，例如过氧化物或偶氮化合物。这样的化合物的实例有氢过氧化枯烯、氢过氧化环己基苯、氢过氧化环十二烷基苯、氢过氧化乙基苯、1,4-二(2-新癸酰基过氧异丙基)苯、过氧化乙酰基环己烷磺酰、过氧新癸酸枯基酯、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二肉豆蔻基酯、过氧化二碳酸二鲸蜡基酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新癸酸叔戊酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧化二异壬酰、过氧化二癸酰、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异壬酸叔丁酯、2,2'-二-叔丁基过氧丁烷、二-叔丁基过氧苯甲酸酯、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基、3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、过氧化二苯甲酰、1,4-二-叔丁基过氧环己烷、过氧乙基己基碳酸叔丁酯、1,1-二-叔丁基过氧环己烷、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、氢过氧化环己基。显然，作为中间体形成的过氧化物和特别是偶氮化合物也可用作自由基引发剂。

含有与仲碳或叔碳原子键合的氧原子的自由基引发剂是优选的。源自终产物，并含有至少一个与或者叔碳原子键合的氧原子的自由基引发剂是特别优选的。偶氮引发剂是非常特别优选的。自由基引发剂可单独加入，或者如上所述，在反应期间作为中间体生成。如果反应容器不能绝对干净的话，在进行完前面的反应之后，反应容器中也可以仍然存在少量自由基引发剂。

在本发明方法中，在反应开始时，自由基的浓度经常低于催化剂的浓度。然而，必须注意，在反应进行期间，自由基引发剂可作为中间体形成，这样自由基引发化合物的浓度在反应期间有可能增加。

所形成的氧化产物原则上可以以本身的形式分离出来；依据本发明，一般直接进行随后的氢化。氢化可在同一反应容器中进行，或者

作为第二个阶段在单独的反应容器中进行。

本发明方法不仅可以分批进行，而且还可以连续进行。

可使用含氧气体作为催化剂来进行本发明方法。氧在气体中的比例可以为 5 - 100% 体积。优选使用大气中的氧或纯氧作为氧化剂。在
5 每一情况下，必须保证液相与气相的充分混合。这可例如在带搅拌的罐中通过合适的搅拌速度来实现，或者在具有填充部件以及泡罩塔的管式反应器中实现。

本发明方法不仅可以在常压下进行，而且还可以在最高达 100 巴的高压下进行。优选 1 巴 - 50 巴的压力，特别优选 1 巴 - 20 巴的压力。

10 使用氢，例如在合适的反应容器中，在最高达 100 巴，优选最高达 50 巴，非常特别优选最高达 20 巴，并且在特定的实施方案中最高达 10 巴的压力下，使用合适的催化剂例如 Ru/C 催化剂来进行氢化 (Engelhard Corp., 101 Wood Av., Iselin, N.J. 08830-0770)。对于氢化来说，在氢化之前将氧化催化剂与氧化产物分离可能是有利的。
15 可通过多种不同方法进行分离，例如使用膜，或加入催化剂不溶于其中的溶剂，随后进行相分离。这类溶剂是例如氯代烃，例如四氯化碳。显然，不仅可以使用所述氢化催化剂，而且还可以使用多种市售常用的氢化催化剂。优选使用得自 Engelhard 公司的 Ru/C 催化剂。使用 10^{-5} - 10^2 mol%，特别优选 10^{-3} - 20 mol%，非常特别优选 10^{-2} - 10 mol% 的催化剂，其中所述摩尔百分比是按反应物为 100 摩尔%
20 计的。在 0 - 500°C，优选 20 - 300°C，非常特别优选 40 - 200°C 温度下进行氢化。

提供下列实施例是为了更详细地举例说明本发明方法，而不是用这些方法限制本发明。

25 缩写:

PhCN = 苕腈

NHPI = N-羟基邻苯二甲酰亚胺

V-65 = 2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)

V-70 = 2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)

30 DCP = 过氧化二苯甲酰

CDT = 环十二碳三烯

实施例 1 (依据本发明)

在具有连接的回流冷凝器的圆底烧瓶内, 将 2 mmol CDT、5 ml 丙酮、8 mol% NHPI、1 mol% V-70 于 50℃ 温度下搅拌 5 小时。在此期间, 以 1 巴的压力向该混合物内通入氧气。在实验室用高压釜中, 使用 5 mol% 催化剂 Ru/C 于 10 巴压力和 100℃ 温度下氢化后, 以约 1:1 的比例获得了环十二烷酮和环十二烷醇, CDT 的转化率为 15%, 选择性为 98%。

实施例 2 (依据本发明)

在具有连接的回流冷凝器的圆底烧瓶内, 将 2 mmol CDT、5 ml PhCN、4 mol% NHPI、1 mol% V-65 于 70℃ 温度下搅拌 24 小时。在此期间, 以 1 巴的压力向该混合物内通入氧气。在实验室用高压釜中, 使用 5 mol% 催化剂 Ru/C 于 15 巴压力和 100℃ 温度下氢化后, 以约 1:1 的比例获得了环十二烷酮和环十二烷醇, CDT 的转化率为 55%, 选择性为 81%。

实施例 3 (依据本发明, 不使用另外的溶剂)

在具有连接的回流冷凝器的圆底烧瓶内, 将 2 mmol CDT、4 ml CDT (作为溶剂)、2 mol% NHPI、1 mol% DBP 于 50℃ 温度下搅拌 6 小时。在此期间, 以 1 巴的压力向该混合物内通入氧气。在实验室用高压釜中, 使用 5 mol% 催化剂 Ru/C 于 8 巴压力和 100℃ 温度下氢化后, 以约 1:1 的比例获得了环十二烷酮和环十二烷醇, CDT 的转化率为 22% (总转化率, 也就是说包括作为溶剂的 CDT), 选择性为 79%。

实施例 4 (不依据本发明, 不使用 NHPI)

在具有连接的回流冷凝器的圆底烧瓶内, 将 2 mmol CDT、5 ml 丙酮和 1 mol% V-70 于 50℃ 温度下搅拌 5 小时。在此期间, 以 1 巴的压力向该混合物内通入氧气。在实验室用高压釜中, 使用 5 mol% 催化剂 Ru/C 于 8 巴压力和 100℃ 温度下氢化后, 获得了环十二烷酮/环十二烷醇 1:1 混合物, CDT 的转化率为 4%, 选择性为 12%。

实施例 5 (不依据本发明, 使用钴催化剂)

在具有连接的回流冷凝器的圆底烧瓶内, 将 2 mmol CDT、5 ml PhCN、4 mol% NHPI 和 4 mol% 乙酸钴(II) 于 70℃ 温度下搅拌 24 小时。在此期间, 以 1 巴的压力向该混合物内通入氧气。在实验室用高压釜中, 使用 5 mol% 催化剂 Ru/C 于 8 巴压力和 100℃ 温度下氢化后,

获得了环十二烷酮/环十二烷醇混合物，CDT 的转化率为 67%，选择性为 6%。