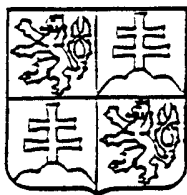


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00925-92

(13) A3

5(51) C 07 C 47/048

(22) 27.03.92

(32) 28.03.91

(31) 91/676439

(33) US

(40) 14.10.92

(71) UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, Danbury, Connecticut, US

(72) Wenzel Timothy Todd, Charleston, West Virginia, US

(54) Způsob oxidace olefinů, majících dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, na aldehydy

(57) Oxidace sloučeniny mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku k získání příslušného aldehydu, se provádí tak, že se uvedená sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny zpočátku v podstatě prosté ligandu NO a NO₂ v množství účinném pro podporování oxidace uvedené sloučeniny, reoxidační složky v množství účinném pro opětné zoxidování zredukované složky zahrnující kov VIII. skupiny na složku zahrnující kov VIII. skupiny, nebo složky zahrnující měď v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny, a alespoň jednoho alkoholu vybraného ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí v množství účinném pro zvýšení selektivity oxidace uvedené sloučeniny na aldehyd v porovnání s prováděním kontaktní reakce v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo uvedeného alespoň jednoho alkoholu, přičemž se uvádění reakčních složek ve styk provádí za podmínek účinných pro oxidování uvedené sloučeniny a pro tvorbu příslušného aldehydu.

7V 925-92

PŘIL.	PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD	27. III. 92	017021
-------	--------------------------	------	-------------	--------

- 1 -

Způsob oxidace olefinů, majících dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, na aldehydy

Oblast techniky

Vynález se týká způsobů oxidace sloučeniny, mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, například α -olefinu, za vzniku příslušného aldehydu. Zejména se vynález týká takových způsobů, při nichž se na uvedenou sloučeninu působí molekulárním kyslíkem v přítomnosti kovu VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Dosavadní stav techniky

Již od roku 1894 je známo, že je možno použít chloridu paladia pro stechiometrickou oxidaci ethylenu na acetaldehyd v přítomnosti vody. K dosažení zlepšených výsledků se přidávaly ko-katalyzátory, jako je chlorid měďnatý CuCl_2 , které mohly znovu zoxydovat vzniklé nulvalentní paladium, Pd^0 , na aktivní paladium Pd^{II} .

Oxidační reakce s použitím paladia byly rozšířeny na vyšší olefiny. Za většiny podmínek vznikají z α -olefinů pouze methylketony. Avšak při stechiometrických reakcích za použití solí paladia dochází též ke vzniku aldehydů.

Aldehydy vyrobené ze sloučenin, majících dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, jsou vhodné pro mnoho účelů použití, například k výrobě farmaceutik, chuťových a vonných látek. Kromě toho lze těchto aldehydů použít jako prekurzorů nebo meziproduktů při výrobě jiných cenných produktů. Například lze 3-acetoxypropionaldehyd použít jako výchozí látku pro přípravu 1,3-propandiolu.

Bylo by výhodné poskytnout účinné a výkonné způsoby pro výrobu aldehydů ze sloučenin, majících dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, jako jsou α -olefiny..

V patentovém spise US č. 4,661.642 se popisuje způsob oxidace α -olefinů na příslušný aldehyd a keton. Tento způsob spočívá v

tom, že se na α -olefin působí molekulárním kyslíkem v přítomnosti roztoku komplexní sloučeniny kovu VIII. skupiny periodické soustavy prvků, která obsahuje alespoň jeden NO_2 nebo NO ligand, sole dvojmocné mědi a terciárního alkoholu jakožto rozpouštědla. Z výsledků uvedených v tomto patentovém spise je zřejmé, že 1-decen lze oxidovat na směs (60:40, molární) aldehydu s ketonem, která vznikne po 1,1 hodiny, avšak tento poměr se po 2,1 hodiny sníží na 18:82. Komplexní sloučenina obsahující NO_2 nebo NO ligand se získá použitím stechiometrického množství stříbra, což zvyšuje náklady na katalyzátor. Nadto bylo dosaženo konverze jenom asi 7, t.j. získáno 7 molů aldehydu + ketonu na 1 mol paladia, než se katalyzátory popisované ve zmíněném patentovém spise staly neúčinnými. Je proto s hlediska účinnosti a výkonnosti žádoucí, vyvinout způsoby, které skýtají vyšší selektivitu a výtěžky aldehydů a/nebo vyšší

Podstata vynálezu

Nyní byly vyvinuty nové způsoby oxidace sloučeniny, mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, k získání příslušného aldehydu. Tyto způsoby skýtají velmi účinně a výkonně vysoké výtěžky vyráběných aldehydů, vztaženo na dané množství katalyzátoru. Kromě toho může reakční směs zahrnovat ještě jiné složky pro další zlepšení způsobu. Další výhodou je, že katalyzátorové soustavy používané při způsobu podle vynálezu mohou být připraveny jednoduchým nebo málo složitým postupem, bez nutnosti použití poměrně drahého stříbra, a mohou se používat v podstatě homogení kombinaci s reakčními složkami nebo jako heterogenní soustava katalyzátor/reakční složky.

V širokém aspektu zahrnují způsoby podle vynálezu uvedení alespoň jedné sloučeniny, mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti alespoň jedné složky tvořené kovem VIII. skupiny periodické soustavy prvků, zpočátku prakticky prosté NO_2 nebo NO ligandů, použité v množství účinném pro zoxidování uvedené sloučeniny. K tomuto styku reakčních složek dále dochází v přítomnosti alespoň jednoho alkoholu ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí. Alkohol je přítomen v množství účinném pro zvýšení selektivity oxidace v aldehyd, v porovnání s postupem, při němž

se uvedení obou reakčních složek ve styk provádí v přítomnosti příslušného primárního alkoholu. Tento styk reakčních složek se provádí za podmínek účinných pro oxidování výchozí sloučeniny a pro vznik příslušného aldehydu.

Při jednom provedení se reakční složky uvádějí do styku v přítomnosti alespoň jedné reoxidační složky použité v množství účinném pro opětné zoxidování složky tvořené zredukovaným kovem VIII. skupiny periodické soustavy prvků na kov VIII. skupiny, použitý ke katalyzování oxidace výchozí sloučeniny.

Jiným význakem vynálezu je, že se reakční složky uvádějí ve styk v přítomnosti alespoň jedné složky tvořené mědí, použité v množství účinném pro usnadnění oxidace výchozí sloučeniny. Při obzvláště výhodném provedení je na počátku uvedení sloučeniny do styku s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny periodické soustavy prvků, alespoň část mědi, výhodně menší část mědi, tvořena jednomocnou mědí. Bylo zjištěno, že jednomocná měď je účinná pro zvýšení celkové rychlosti oxidace výchozí sloučeniny, například tím, že zkracuje délku indukční fáze (nebo ji zcela eliminuje), která se často vyskytuje, když se použije dvojmocné mědi, například v kombinaci s chloridy kovů VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Předmětem vynálezu jsou proto způsoby oxidace sloučeniny, mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci, na příslušný aldehyd. Způsoby podle vynálezu spočívají v tom, že se tato sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny periodické soustavy prvků v množství účinném pro napomáhání oxidaci této sloučeniny a alespoň jednoho alkoholu ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí, použitých v množství účinném pro zvýšení selektivity oxidace na aldehyd v porovnání s tím, když se oxidace provádí v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo alespoň jednoho z uvedených vybraných alkoholů. Uvádění obou reakčních složek ve styk se provádí v podmínkách účinných pro zoxidování výchozí sloučeniny a pro vznik příslušného aldehydu.

Podle vynálezu lze zoxidovat jakoukoliv vhodnou sloučeninu

nebo směs sloučenin majících dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku v řetězci. Ačkoliv tato sloučenina může obsahovat více než jednu dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku, je výhodné, když má pouze jednu dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku, a to mezi koncovými atomy uhlíku. Sloučenina výhodně obsahuje 2 či 3 až asi 30, zejména 2 či 3 až asi 18 atomů uhlíku v molekule. Sloučenina může zahrnovat alespoň jednu alifatickou část, substituovanou alifatickou část, cykloalifatickou část, substituovanou cykloalifatickou část, aromatickou část, substituovanou aromatickou část a jejich směsi a kombinace. Zde uvedenými substituovanými skupinami nebo částmi jsou příslušné uhlovodíkové skupiny nebo části substituované alespoň jednou substituující skupinou zahrnující prvky jako je kyslík, dusík, uhlík, vodík, halogen, síra, fosfor a pod. a jejich směsi a kombinace. Takovéto substituující skupiny mohou být vázány na jeden, dva nebo i více atomů uhlíku v této sloučenině. Příklady vhodných sloučenin zahrnují alifatické olefiny s dvojnou vazbou mezi koncovými atomy uhlíku, jako jsou například lineární 1-alkeny, nelineární 1-alkeny a pod., aromatické olefiny, jako je styren a pod., a substituované olefiny, jako je allylalkohol, allylacetát a pod. Allylacetát je obzvláště vhodná složka, alespoň zčásti, protože jeho příslušný aldehyd tj. 3-acetoxyaldehyd, je případný atraktivní prekurzor, například při výrobě 1,3-propandiolu.

Složka zahrnující kov VIII. skupiny periodické soustavy prvků, vhodná pro použití podle vynálezu k podporování oxidace sloučeniny, která se má zoxidovat, se volí z jakékoliv vhodné takové složky nebo směsi složek účinných pro podporování takovéto oxidace. Složka zahrnující kov VIII. skupiny nebo alespoň zdroj kovu VIII. skupiny (t.j. sloučenina obsahující kov VIII. skupiny, která se vnáší do reakční zóny, v níž probíhá oxidační reakce) může být v podobě elementárního kovu, sole kovu a/nebo komplexní sloučeniny kovu. Výhodně má kov VIII. skupiny ve složce zahrnující kov VIII. skupiny, použitý k podpoření oxidace sloučeniny oxidační stupeň vyšší než 0, například +2 nebo +3. Ačkoliv složka zahrnující kov VIII. skupiny může být, alespoň zčásti, přítomna v tuhé fázi (heterogenní katalytická reakce), je tato složka výhodně prakticky rozpustná v alkoholu přítomném během kontaktní reakce za kontaktních podmínek (homogenní katalytická reakce).

Příklady vhodných složek zahrnujících kov VIII. skupiny jsou složky uahrnující rhodium, paladium, platinu, ruthenium a jejich směsi. Obzvláště výhodnými skupinami zahrnujícími kovy VIII. skupiny jsou ty, vybrané ze složek zahrnujících paladium, jako jsou elementární paladium, sloučeniny obsahující paladium, komplexní sloučeniny obsahující paladium a pod., a jejich směsi. Komplexní sloučeniny obsahující paladium, zejména dvojmocné paladium, skýtají velmi dobré výsledky. Specifickými příklady složek zahrnujících kov VIII. skupiny, nebo alespoň zdrojů složek takových kovů VIII. skupiny, jsou halogenidy, jako jsou chloridy, jodidy a bromidy, oxidy, sírany, fosforečnany, sulfonáty, uhličitany, karboxyláty, komplexy s ligandy, jako jsou acetylacetonátové ligandy, karbonylové ligandy, ligandy odvozené od heterocyklických aromatických dusíkatých sloučenin (jako je například pyridin, bipyridin, terpyridiny, fenathrolin, porfyriny, ftalokyaniny, N,N-bissalicyliden-O-fenylendiamino a pod., a jejich směsi) a pod., a jejich směsi. Ligandy obsažené ve složce zahrnující kov VIII. skupiny jsou s výhodou v podstatě neoxidovatelné, t.j. prakticky nepodléhají oxidaci za reakčních nebo kontaktních podmínek. Obzvláště vhodné komplexní sloučeniny zahrnující kov VIII. skupiny obsahují alespoň jeden ligand odvozený od alespoň jednoho nitrilu. Sloučeniny skýtající ligand jsou přítomny výhodně v nadbytku nad množstvím, kterého je třeba ke vzniku komplexní sloučeniny zahrnující kov VIII. skupiny.

Obzvláště výhodnou komplexní sloučeninou zahrnující kov VIII. skupiny je $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$.

Ačkoliv je výhodné, aby složka zahrnující kov VIII. skupiny byla přítomna v roztoku v alkoholické reakční směsi, může být tato složka nanesena nebo jinak sdružena s tuhým materiálem nosiče, například k vytvoření heterogenního katalyzátoru. Jako nosič je možno použít jakýkoliv vhodný materiál za předpokladu, že nebude nepříznivě ovlivňovat oxidační reakci nebo celý postup. Příklady vhodných materiálů na nosič zahrnují uhlík, jako je grafit a pod., anorganické oxidy, jako je oxid křemičitý, hlinitý, křemičito-hlinitý a pod., hlinky a pod., a jejich směsi. Složka zahrnující kov VIII. skupiny, nebo její zdroj (prekurzor), může být nanesena nebo jinak sdružena s materiálem nosiče obvyklými a známými postupy

pro přípravu heterogenních katalyzátorů, jako je impregnace, vysrážení, společné vysrážení a pod. Příprava výsledného katalyzátoru obsahujícího na nosiči složku zahrnující kov VIII. skupiny může zahrnovat ještě alespoň jeden další stupeň zpracování.

Složka zahrnující kov VIII. skupiny se může vyrobit odděleně a vnést do reakční zóny jako taková a/nebo se může vyrobit in situ v podmínkách kontaktní reakce.

Množství složky zahrnující kov VIII. skupiny je tak velké, aby podporovalo oxidaci výchozí sloučeniny a může kolísat v širokém rozmezí. Vhodné množství je v rozmezí od asi 0,01 mmolu do asi 100 mmolů nebo i více, výhodně v rozmezí od asi 0,1 mmolu do asi 10 mmolů, vztaženo na 1 mol sloučeniny, jež se má oxidovat.

U určitých provedení vynálezu je důležité, aby složka zahrnující kov VIII. skupiny prakticky neobsahovala ligandy NO a NO₂, zejména během počátečního stadia nebo stadií kontaktní reakce. Tak například u určitých provedení je v počáteční fázi kontaktní reakce za reakčních podmínek výhodné, aby složka zahrnující kov VIII. skupiny byla prakticky prostá ligandů NO a NO₂. Ještě výhodnější je, když složka zahrnující kov VIII. skupiny, vnášená do reakční zóny, je v podstatě prostá ligandů NO a NO₂. Bylo zjištěno, že tyto ligandy nepříznivě ovlivňují jak rychlost oxidace, tak i celkový výtěžek vyráběného aldehydu. Bylo například zjištěno, že použití složek zahrnujících kov VIII. skupiny, které obsahují takovéto ligandy, má za následek nižší počet obrátů v porovnání s použitím složky zahrnující kov VIII. skupiny, která je prakticky prostá těchto ligandů. Aniž by zde byl úmysl omezovat vynález na některou specifickou teorii průběhu reakce, panuje zde názor, že složky zahrnující kov VIII. skupiny, které obsahují ligandy NO₂ a/nebo NO, reagují se sloučeninou, jež se má oxidovat, způsobem, který neskýtá požadovaný aldehyd. Nadto je výsledná reakční směs méně aktivní nebo výkonná při vytváření požadovaného aldehydu v porovnání s reakční směsí, v níž je složka zahrnující kov VIII. skupiny od počátku prostá ligandů NO₂ a NO.

Uvádění reakčních složek ve styk probíhá v přítomnosti alespoň jednoho alkoholu ze skupiny zahrnující sekundární alkoholy, terciární alkoholy a jejich směsi, použitého v množství účinném

pro zvýšení selektivity oxidační reakce na aldehyd v porovnání s případem, kdy se reakční složky uvádějí ve styk v přítomnosti příslušného primárního alkoholu na místě alespoň jednoho alkoholu. V mnoha případech je alkohol přítomen v množství sloužícím jako rozpouštědlo pro jednu nebo více jiných složek reakční směsi za reakčních podmínek. Alkohol je výhodně přítomen v množství alespoň se rovnajícím molární koncentraci sloučeniny, jež se má oxidovat. Za vhodné alkoholy je možno považovat alkoholy s rozvětveným řetězcem nebo stericky bráněné alkoholy. Ačkoli vhodné alkoholy mohou obsahovat více než jednu hydroxylovou skupinu, mají výhodné alkoholy jedinou hydroxylovou skupinu, Kromětoho jsou tyto alkoholy výhodně alifatické.

Vhodné sekundární alkoholy zahrnují alespoň jeden atom uhlíku, který je přímo vázán na hydroxylovou skupinu, na atom vodíku a na dva další prvky jiné než atomy vodíku, výhodně na dva atomy uhlíku. Vhodné terciární alkoholy zahrnují alespoň jeden atom uhlíku, který je přímo vázán na hydroxylovou skupinu a na tři další prvky jiné než atomy vodíku, výhodně na tři atomy uhlíku. Ačkoli vhodné alkoholy mohou zahrnovat alespoň jednu substituující, reakci v podstatě neovlivňující skupinu odvozenou od alespoň jednoho z výše uvedených substituentů, je výhodné, aby alkoholy, s výjimkou hydroxylové skupiny nebo skupin, měly v podstatě uhlovodíkový charakter.

Vhodné alkoholy mohou zahrnovat^{až} jen 3 (u sekundárních alkoholů) nebo 4 (u terciárních alkoholů) atomy uhlíku v molekule. Takové alkoholy výhodně obsahují až asi 12, zejména až si 9 atomů uhlíku v molekule. Specifické příklady vhodných alkoholů zahrnují isopropanol, sekundární butanol, terciární butylalkohol, 2-methyl-2-pentanol, 3-methyl-2-pentanol, 2-methyl-2-hexanol, 3-methyl-2-hexanol, 2-ethyl-2-hexanol, 3-ethyl-2-hexanol a pod. jakož i jejich směsi.

Obzvláště výhodné jsou terciární alkoholy, zejména terciární butylalkohol.

Výrazem "příslušný primární alkohol" se zde rozumí lineární primární alkohol mající též počet atomů uhlíku v molekule jako

sekundární nebo terciární alkohol používaný při kontaktní reakci podle vynálezu.

Při jednom provedení vynálezu se používá reoxidační složka v množství účinném pro opětnou oxidaci zredukované složky zahrnující kov VIII. skupiny na složku zahrnující kov VIII. skupiny použité k podpoření oxidace. Opětanou oxidací zredukované složky zahrnující kov VIII. skupiny vzniká zredukovaná reoxidační složka, která se za kontaktních podmínek výhodně oxidaže, například molekulárním kyslíkem, na reoxidační složku. Tento redukčně/oxidační cyklus (či redox cyklus) skýtá velmi vhodný a účinný způsob, jak udržet složku zahrnující kov VIII. skupiny v aktivním oxidačním stavu, čímž se prodlužuje doba účinnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny. Použité množství reoxidační složky může kolísat v širokém rozmezí závislejícím například na použití určité specifické reoxidační složky a určité specifické složky zahrnující kov VIII. skupiny. Je třeba dbát, aby se nepoužilo nadbytku reoxidační složky t.j. množství, které působá patrnou nebo výraznou oxidaci sloučeniny na produkty jiné, než je požadovaný aldehyd. Stanovení, jaké množství dané reoxidační složky je nadměrné, lze provést řadou pokusů při různých koncentracích reoxidační složky. V mnoha případech je výhodné použít reoxidační složky v množství od asi 0,1 mmolu do asi 100 mmolů, zejména od asi 2 mmolů do asi 10 mmolů, vztaženo na 1 mmol přítomné složky zahrnující kov VIII. skupiny. Reoxidační složka je výhodně rozpustná v alkoholu reakční směsi za kontaktních podmínek.

Při jednom provedení reoxidační složka zahrnuje složku kovu, který je oxidačně-redukčně (redoxně) aktivní za kontaktních podmínek t.j. kov, který může být jak redukován, tak oxidován, nebo jej lze za kontaktních podmínek cyklicky oxidovat a redukovat. V reoxidační složce je možno použít kteréhokoliv vhodného redoxně aktivního kovu.

Takové složky výhodně obsahují kov ze skupiny zahrnující měď, železo, kobalt, chrom, molybden, wolfram, vanad, vizmut, hořčík a jejich směsi. Obzvláště vhodným příkladem takového kovu je měď.

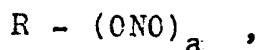
Při jednom výhodném provedení se uvádění reakčních složek

ve styk provádí v přítomnosti složky zahrnující měď v množství účinném pro usnadnění oxidace výchozí sloučeniny. Tato složka zahrnující měď, která se může vnést do reakční nebo kontaktní zóny buď jako složka zahrnující dvojmocnou měď, jednomocnou měď nebo jejich směs, může zreoxidovat zredukovanou složku zahrnující kov VIII. skupiny na složku zahrnující kov VIII. skupiny, která podporuje oxidaci zpracovávané výchozí sloučeniny.

Redoxně účinný kov nebo kovy se mohou vnášet do reakčního kontaktního prostředí nebo v něm být zahrnuty v jakékoliv vhodné podobě, například jako elementární kov, sloučenina a/nebo komplex. Specifické příklady vhodných redoxně [účinných kovů nebo alespoň zdrojů takovýchto složek redoxně účinných kovů zahrnují halogenidy, oxidy, sírany, fosforečnany, sulfonáty, uhličitany, karboxyláty, redoxně účinné komplexní sloučeniny takovýchto kovů a pod., jakož i jejich směsi. Velmi vhodnými složkami zahrnujícími redoxně účinné kovy jsou halogenidy, zejména chloridy.

Reoxidační složka může obsahovat alespoň jeden polyoxoanion, který je schopen znovu zoxidovat složku zahrnující kov VIII. skupiny v přítomnosti molekulárního kyslíku za reakčních podmínek. Aniž by zde byl úmysl omezovat vynález na některou speciální teorii, panuje názor, že vhodné polyoxoanionty reoxidují složku zahrnující kov VIII. skupiny, předtím zredukovanou, způsobem, který je v podstatě obdobný způsobu, jakým složky s redoxně účinným kovem fungují jako reoxidační složky. Příklady vhodných polyoxoaniontů zahrnují $K_9PMo_6V_6O_{40}$, $H_3PMo_6W_6O_{40}$ a pod., jakož i jejich směsi.

Reoxidační složka může zahrnovat jednu nebo více organických složek, například takových složek, které jsou redoxně účinné při kontaktních podmínkách. Obzvláště vhodné jsou organické složky, které zahrnují alespoň jednu dusitanovou skupinu t.j. skupinu $-ONO$, která je redukovatelná za kontaktních podmínek. Obzvláště vhodné organické dusitany se volí ze sloučenin obecného vzorce



a jejich směsí, kde R znamená popřípadě substituovaný uhlovodíkový zbytek, obsahující výhodně 1 až asi 10 atomů uhlíku, a a znamená celé číslo od 1 do 10, výhodně 1. Symbol R může znamenat ja-

koukoliv vhodnou popřípadě substituovanou uhlovodíkovou skupinu za předpokladu, že organický dusitan působí jak výše popsáno a nemá nepříznivý vliv na oxidační reakci nebo celkový postup. Skupina ve významu R může zahrnovat jeden nebo více substituentů, například včetně jednoho nebo více prvků výše zmíněných pro zahrnutí do substituujících skupin. Výhodně se R volí tak, aby tato skupina byla v podstatě neoxidovatelná za kontaktních podmínek. Obzvláště vhodné organické dusitanové složky zahrnují ty, kde R znamená alkyl, například methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, oktyl, decyl a pod. Vhodnou organickou dusitanovou složkou je zejména terciární butylnitrit, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-ONO}$.

Výše zmíněné organické dusitanové složky mohou být výhodně přítomny při kontaktní reakci v množstvích účinných pro usnadnění oxidace výchozí sloučeniny, dokonce i v přítomnosti dalších účinných reoxidačních složek. Tyto organické dusitanové složky nebo složka jsou výhodně přítomny při kontaktní reakci v množství účinném pro zvýšení výtěžku vyráběného aldehydu a/nebo příslušného ketonu v porovnání s obdobnou kontaktní reakcí prováděnou v nepřítomnosti takové organické dusitanové složky nebo složek. Taková oxidaci usnadňující a výtěžek zvyšující množství organických dusitanových složek mohou být taková, jak byla výše popsána pro použití dusitanových složek jakožto reoxidačních složek. Organické dusitanové složky mohou působit jak jako reoxidační složky, tak i jako složky usnadňující oxidaci při kontaktní reakci. Organické dusitanové složky jsou velmi užitečné, jsou-li použity společně se složkou zahrnující měď, zejména když alespoň část složky zahrnující měď je tvořena jednomocnou mědí.

Při jednom provedení vynálezu se uvádění reakčních složek do styku provádí v přítomnosti jednomocné mědi, použité v množství účinném pro zvýšení výtěžku příslušného aldehydu a ketonu z oxidační reakce. Přítomnost jednomocné mědi, zejména na počátku kontaktní reakce sloučeniny, jež se má oxidovat, s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny může zkrátit nebo i dokonce eliminovat dosti dlouho trvající indukční fázi, ke které často dochází, jestliže měď je přítomna jako dvojmocná měď. Tedy, ačkoliv dvojmocná měď je užitečná pro opětné zoxidování zredukované složky zahrnující kov VIII. skupiny v účinnou nebo podporující složku zahrnující kov VIII. skupiny, přispívá jednomocná měď

ke zvýšení výtěžku vyráběného aldehydu. Aby se využilo této vlastnosti, je výhodné, aby větší podíl, a ještě lépe prakticky veškeré množství mědi, přítomné v počáteční fázi styku výchozí sloučeniny s molekulárním kyslíkem v přítomnosti sl. ožky zahrnující kov VIII. skupiny, bylo tvořeno jednomocnou mědí.

Jednomocná měď může být přítomna při kontaktní reakci v jakékoliv vhodné formě, například jako zdroj nebo prekurzor reoxidační složky zahrnující redoxně účinný kov. Výhodnou formou jsou halogenidy, a zejména chlorid měďný CuCl . Množství jednomocné mědi, přítomné na počátku kontaktní reakce výchozí sloučeniny s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny, je v rozmezí od asi 0,1 mmolu do asi 100 mmolů, zejména od asi 2 mmolů do asi 10 mmolů, vztaženo na 1 mmol složky zahrnující kov VIII. skupiny.

Při jednom výhodném provedení se kontaktní reakce, alespoň zpočátku, provádí v přítomnosti složky zahrnující dvojmocnou měď a alespoň jedné složky skýtající jednomocnou měď v množství účinném pro alespoň jeden z těchto účelů: (a) chemicky zredukovat alespoň část dvojmocné mědi v jednomocnou měď za podmínek kontaktní reakce, a (b) inhibovat oxidování jednomocné mědi v dvojmocou měď za podmínek kontaktní reakce. Tato složka skýtající jednomocnou měď je s výhodou prakticky prosta kovu VIII. skupiny, jehož se používá pro kontaktní reakci, ačkoliv, jestliže kov VIII. skupiny je zpočátku (na začátku styku sloučeniny, jež se má zoxidovat, s molekulárním kyslíkem v přítomnosti kovu VIII. skupiny) přítomen v nulovém oxidačním stupni, tato složka zahrnující kov (0) VIII. skupiny v nulvalentním stupni může působit jako alespoň část složky skýtající jednomocnou měď. Příklady vhodných složek skýtajících jednomocnou měď zahrnují zásadité složky, složky redukující měď a jejich směsi. Složka nebo složky skýtající jednomocnou měď by měly být voleny tak, aby neměly nepříznivý vliv na celkový oxidační postup nebo na vyráběný produkt či produkty.

Příklady zásaditých sl. ožek, které mohou být použity jako složky skýtající jednomocnou měď, zahrnují hydroxidy a zásadité sole alkalických kovů, jako jsou hydroxid lithný, hydroxid sodný, octan sodný, hydroxid draselný a pod., hydroxidy a zásadité sole

kovů alkalických zemin, jako jsou hydroxid hořečnatý, octan hořečnatý, hydroxid vápenatý a pod., aminy, jako je triethylamin a pod., jiné zásadité složky a pod. a jejich směsi. Příklady složek redukujících měď, kterých je možno použít jako složek skýtajících jednomocnou měď, zahrnují elementární kovy, jako je lithiium, sodík, paladium, stříbro, rtuť a pod., hydridy kovů, jako jsou LiAlH_4 , NaH , NaBH_4 , CaH_4 a pod., organická redukční činidla, jako je 2,6-di-terc.butyl-p-kresol a pod., jiná redukční činidla a pod.

Množství složky skýtající jednomocnou měď, přítomné na začátku kontaktní reakce, je výhodně takové, aby vytvořilo nebo udržovalo alespoň asi 5 % z celkového množství přítomné mědi jako jednomocnou měď.

Kontaktní reakce se výhodně provádí v přítomnosti alespoň jedné halogenidové složky použité v množství účinném pro podporování alespoň jednoho z parametrů oxidační reakce, t.j. rychlost oxidace a selektivita na aldehyd. Tato halogenidová složka se volí zejména z chloridových složek a jejich směsí. Vhodné příklady halogenidových složek zahrnují halogenidy alkalických kovů, jako jsou chlorid sodný, chlorid lithný, chlorid cesný a pod., halogenidy kovů alkalických zemin, jako jsou chlorid hořečnatý, chlorid vápenatý a pod., kvarterní amoniové halogenidy, jako jsou chloridy tetraalkylamonné obsahující asi 4 až asi 40 atomů uhlíku v molekule, například methyltrioktylamoniumchlorid, a jejich směsi. Halogenidová složka nebo složky jsou výhodně rozpustné v alkoholu reakční směsi za kontaktních podmínek.

Halogenidová složka nebo složky jsou výhodně přítomny v množství od asi 0,1 mmolu do asi 100 mmolů, zejména od asi 2 mmolů do asi 10 mmolů halogenidu, vztaženo na 1 mmol složky zahrnující kov VIII. skupiny.

Často je pro získání vyráběného aldehydu důležité inhibovat isomeraci sloučeniny, jež se má zoxidovat, například ve sloučeninu mající dvojnou vazbu mezi nekoncovými atomy uhlíku. Proto při jednom provedení vynálezu se uvádění reakčních složek ve styk provádí v přítomnosti inhibiční složky přítomné v množství účinném pro inhibování isomerace výchozí sloučeniny za podmínek kontaktní re-

akce, na rozdíl od případu, kdy se uvádění reakčních složek ve styk provádí v nepřítomnosti inhibiční složky. Množství použité inhibiční složky závisí například na specifičnosti inhibiční složky a na sloučenině, které se má oxidovat. V mnoha případech je inhibiční složka přítomna v množství od asi 0,1 mmolu do asi 100 mmolů i více, zejména pak od asi 2 mmolů do asi 10 mmolů, vztaženo na 1 mmol složky zahrnující kov VIII. skupiny. Obzvláště vhodná inhibiční složka zahrnuje složku s dvojmocnou mědí, jako je ta, která je vhodná jako reoxidační složka.

K dosažení jednoho nebo více účinků může být při uvádění reakčních složek ve styk přítomna nebo nepřítomna voda.. Například se uvádění reakčních složek ve styk může provádět v přítomnosti vody v množství účinném pro dosažení alespoň jednoho z těchto cílů: zvýšení rychlosti oxidační reakce a inhibování isomerace sloučeniny, jež se má oxidovat, za kontaktních podmínek. K dosažení jednoho nebo obou těchto cílů je voda přítomna výhodně v množství od asi 0,1 molu do asi 40 molů, vztaženo na 1 mol složky zahrnující kov VIII. skupiny, přítomné při kontaktní reakci. Uvádění reakčních složek ve styk se může provádět od prakticky nepřítomnosti vody. Bylo zjištěno, že toto provedení vynálezu skýtá zvýšenou selektivitu na příslušný vyráběný aldehyd.

U jednoho provedení zahrnuje způsob podle vynálezu uvádění reakčních složek ve styk v přítomnosti nitrilové složky, která je s výhodou v podstatě neoxidovatelná za kontaktních podmínek. Alespoň část nitrilové složky může tvořit ligand ve složce zahrnující kov VIII. skupiny, jestliže složka zahrnující kov VIII. skupiny je přítomna v podobě komplexní sloučeniny. Ačkoliv nitrilová složka nebo složky mohou zahrnovat substituenty odebírající a/nebo skýtající elektrony, jsou výhodné substituenty odebírající elektrony, poněvadž takovéto nitrilové složky mají sklon zabezpečovat vyšší výtěžek oxidovaných produktů, například zvyšovat rychlost oxidační reakce. Při výběru nitrilové složky a jejího množství, kterého má být použito, je třeba opatrnosti. Bylo zjištěno, že některé nitrily jsou jedy pro oxidační reakci, zatímco poměrně vysoké koncentrace některých nitrilů mohou zvyšovat celkový výtěžek oxidační reakce t.j. produktů oxidace, avšak nevýhodně snižovat poměr množství aldehydu k množství ketonu. Vliv kteréhokoliv specifického nitrilu a

jeho koncentrace na způsob podle vynálezu může být snadno stanoven provedením řady pokusů s různými koncentracemi použitého nitrilu.

Množství použité nitrilové složky je různé v závislosti například na použitém specifickém nitrilu, na složce skýtající kov VIII. skupiny a/nebo na sloučenině, která se má oxidovat. Množství nitrilové složky může být například v rozmezí od asi 0,1 molu nebo méně do asi 10 molů nebo více, vztaženo na 1 mol sloučeniny zahrnující kov VIII. skupiny. Při jednom provedení je výhodné použít molárního nadbytku skupiny $-C\equiv N$, vztaženo na počet molů přítomné složky zahrnující kov VIII. skupiny.

Pro způsob podle vynálezu je vhodných mnoho nitrilů. Příklady vhodných nitrilových složek jsou:

4-nitrobenzonitril, 5-oxohexannitril, pentafluorobenzonitril, isoforonitril, pivalonitril, benzonitril, 4-fluorobenzonitril, fluoroacetonitril, acetonitril, isobutyronitril, 2,5-dimethylbenzonitril, polyakrylonitril, 2,6-difluorobenzonitril, p-nitrobenzonitril, a jejich směsi. Obzvláště vhodná skupina nitrilů se volí z acetonitrilu, benzonitrilu, p-nitrobenzonitrilu, 5-oxohexannitrilu a jejich směsí. Obzvláště vhodné nitrilové sloučeniny jsou p-nitrobenzonitril, 5-oxohexannitril a jejich směsi.

Přetlak molekulárního kyslíku, použitého během 20 kontaktů, může být v rozmezí od atmosférického nebo nižšího tlaku do asi 1,38 MPa nebo více, zejména od asi 0,138 do asi 1,034 MPa.

Teplota při kontaktní reakci může být různá za předpokladu, že vzniká alespoň jeden aldehyd. Zvýšení teploty má za následek vyšší reakční rychlost. Zvýšení teploty však může mít nepříznivý vliv na selektivitu. Proto se teplota výhodně volí tak, aby se dosáhlo jak přijatelné reakční rychlosti, tak i přijatelné selektivity; výhodné teploty jsou v rozmezí od asi 0 °C do asi 150 °C, zejména od asi 30 °C do asi 80 °C.

Kontaktní reakce se může provádět jakýmkoliv vhodným způsobem, vsázkovým, polovsázkovým nebo nepřetržitým. Při jednom provedení se sloučenina, jež se má oxidovat, zavádí do reakční směsi zahrnující sloučeninu s kovem VIII. skupiny za reakčních podmínek po dobu řádově například od asi 10 minut do asi 5 hodin i více. Bylo zjištěno,

že tento způsob "pomalého přidávání" skýtá zvýšený výtěžek aldehydu v porovnání se šaržovým vnesením této sloučeniny na počátku kontaktní periody.

Styk reakčních složek se nechá probíhat po dobu do statečně dlouhou pro skončení požadované reakce, t.j. pro vytvoření aldehydu. Doba styku může trvat od asi 1 minuty nebo méně do asi 10 hodin nebo více.

Po skončení kontaktní reakce se vyrobený aldehyd izoluje z reakční směsi běžnými postupy pro izolaci produktu, například oddestilováním, extrakcí, odfiltrováním a pod. Alespoň jedna ze složek oddělených od vyrobeného aldehydu se může regenerovat a/nebo recyklovat do kontaktní zóny pro použití při výrobě dalšího množství aldehydu.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady provedení, na něž však není omezen.

Pokud není jinak uvedeno, provádějí se oxidační reakce za přetlaku molekulárního kyslíku (O_2) vyššího než 1 atmosféra tak, že se všechny složky s výjimkou olefinové suroviny vnesou do Fischer-Porterovy trubice, která obsahuje míchací tyčinku. Trubka se uzavře přepážkou a směs se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti. Pak se přidá olefinová surovina a odebere se počáteční vzorek pro plynovou chromatografickou analýzu. Trubka se napojí na Fischer-Porterovo rozdělovací potrubí, propláchne kyslíkem ve třech cyklech zahrnujících tlakování/vyprázdnění a natlakuje molekulárním kyslíkem na tlak 551,5 kPa, načež se ponoří do olejové lázně vytemperované na požadovanou teplotu. Občas se odeberou vzorky pro plynovou chromatografickou analýzu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Na reakční směs následujícího složení se při teplotě 60 °C působí molekulárním kyslíkem o tlaku 275,7 kPa:

0,25	mmolu	$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$
0,51	mmolu	CuCl
1,0	mmol	CuCl_2
0,49	mmolu	LiCl
7,1	mmolu	1-oktenu
5	ml	terc.butylalkoholu

Výsledky této reakce po 3 hodinách jsou tyto:

výtěžek oktanaldehydu ⁽¹⁾	12 %
výtěžek 2-oktanonu ⁽¹⁾	26 %
selektivita na oktanaldehyd ⁽²⁾	31 %
konverze ⁽³⁾	10,8

(1) vztaženo na vnesený 1-okten

(2) $(\text{počet molů oktanaldehydu, dělený součtem počtu molů oktanaldehydu a oktanonu}) \times 100$

(3) $\text{součet počtu molů oktanaldehydu a oktanonu, vztažený na 1 mol Pd}$

Příklad 2

Na reakční směs následujícího složení se při teplotě 60 °C působí molekulárním kyslíkem o tlaku 275,7 kPa:

0,25	mmolu	$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$
1,5	mmolu	CuCl_2
0,5	mmolu	LiOH
7,2	mmolu	1-oktenu
5	ml	terc.butylalkoholu

Výsledky této reakce po 3 hodinách jsou tyto:

výtěžek oktanaldehydu ⁽¹⁾	14 %
výtěžek 2-oktanonu ⁽¹⁾	39 %
selektivita na oktanaldehyd ⁽²⁾	27 %
konverze ⁽³⁾	15

(1) vztaženo na vnesený 1-okten

(2) $(\text{počet molů oktanaldehydu, dělený součtem počtu molů oktanaldehydu a oktanonu}) \times 100$

(3) součet počtu molů oktanaldehydu a oktanonu, vztažený na 1 mol Pd

Výsledky získané v příkladech 1 a 2 jsou v rozporu s výsledky popisovanými v patentovém spise US č. 4,661.642, kde se popisuje oxidace 1-decenu za použití soustavy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdClNO}_2 - \text{CuCl}_2$ v terc.butylalkoholu. Výsledkem postupu, popisovaném ve zmíněném patentovém spise, je směs 60:40 (molární) aldehydu a ketonu po 1,1 hodiny, získaná oxidací 1-decenu, ačkoliv tento poměr poklesl po 2,1 hodiny na 18:82. Bylo rovněž dosaženo konverze pouze 7, dříve než se katalyzátor stal neúčinným. Z toho je zřejmé, že způsob podle vynálezu, jak dokládají příklady 1 a 2, skýtá vyšší celkovou selektivitu a vyšší výtěžek aldehydu jakož i vyšší konverzi v porovnání s postupem používajícím paladiový katalyzátor obsahující ligand NO_2 .

Kromětoho vyplývá z příkladu 2, že zahrnutí zásadité složky, jako je LiOH , která inhibuje oxidaci jednomocné mědi, je výhodné. Je tedy přítomnost jednomocné mědi v počáteční fázi styku sloučeniny, jež se má oxidovat, s molekulárním kyslíkem a složkou zahrnující kov VIII. skupiny, a/nebo přítomnost dvojmocné mědi a složky schopné inhibovat oxidaci jednomocné mědi za reakčních podmínek výhodná tím, že jednomocná měď zkracuje (nebo eliminuje) trvání indukční periody a/nebo zvyšuje výtěžek vyráběného aldehydu.

Příklady 3 až 8

Při teplotě 60°C se provede řada 6 oxidací 1-oktenu. Všechny tyto reakce se provádějí za tlaku molekulárního kyslíku 551,5 kPa. Použitým paladiovým katalyzátorem je $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ a všechny reakce probíhají v prostředí tvořeném 5 ml terc.butylalkoholu.

Výsledky těchto reakcí, jakož i výsledky dosažené v příkladech 1 a 2, jsou tyto:

Příklad	mmolu				po 5 hodinách trvání reakce	
	1-okten	Pd	CuCl ₂	CuCl	konverze (1)	% aldehydu (2)
3	6,2	0,26	2,0	-	0,17	41
4	7,5	0,26	2,0	0,52	6,5	25
5 (3)(4)	7,0	0,26	2,0	-	15,4	15
6 (3)(5)	6,2	0,26	2,0	-	8,8	26
7	7,2	0,26	2,0	0,52	21,0	16
8	5,9	0,26	1,0	0,51	21,1 (6)	16 (6)
1	7,1	0,25	1,0	0,51	10,8 (6)	31 (6)
2 (7)	7,2	0,25	1,5	-	15,0	27

(1) součet počtu molů oktanaldehydu a oktanonu, vztažený na 1 mol Pd

(2) (počet molů oktanaldehydu, dělený součtem počtu molů oktanaldehydu a oktanonu) x 100

(3) přidavek 0,5 ml CH₃CN

(4) přidavek 0,2 mmolu NaBH₄

(5) přidavek 1,0 mmol 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-kresol

(6) po 3 hodinách reakce

(7) přidavek 0,5 mmolu LiOH

Tyto výsledky ukazují, že poměrně jednoduchých 25 kombinací $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ s CuCl_2 v terc.butylalkoholu oxiduje 1-okten na směs aldehydu a ketonu, avšak reakční rychlosti jsou velmi pomalé následkem indukční periody (delší než 5 hodin v příkladu 3). Přídavek chloridu měďného CuCl v příkladu 4 indukční periodu eliminuje. Dále z těchto výsledků vyplývá, že přídavek složky skýtající jednomocnou měď, jako je NaBH_4 v příkladu 5, 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu v příkladu 6, nebo LiCH v příkladu 2 rovněž zkracuje nebo eliminuje indukční periodu a zvyšuje celkový výtěžek (míra konverze) aldehydu. Ačkoliv použití jednomocné mědi je výhodné, je výhodný též přídavek halogenidů alkalických kovů, jako je NaCl (příklad 5) a LiCl (příklady 1, 2, 7, 8).

Příklad 9

Oxidace 1-oktenu se provádí při teplotě 60°C molekulárním kyslíkem o tlaku 275,7 kPa v 5 ml terc.butylalkoholu. Tato rekační směs obsahuje 0,25 mmolu $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ a 2,0 mmoly CuCl_2 . V reakční směsi není přítomen žádný chlorid měďný CuCl .

Výsledky tohoto testu spolu s výsledky reakce z příkladu 1 jsou tyto:

<u>Míra konverze⁽¹⁾</u>		
<u>reakční doba, h</u>	<u>příklad 9</u>	<u>příklad 1</u>
0,5	0,3	2,2
1,0	1,3	3,6
1,5	3,3	5,3
2,0	5,4	7,1
2,5	8,0	8,9
3,0	10,7	10,8

(1) součet počtu molů oktanaldehydu a oktanonu, vztažený na 1 mol Pd

<u>Selektivita na aldehyd⁽²⁾, %</u>		
<u>reakční doba, h</u>	<u>příklad 9</u>	<u>příklad 1</u>
0,5	57	30

<u>reakční doba, h</u>	<u>příklad 9</u>	<u>příklad 1</u>
1,0	48	34
1,5	39	33
2,0	35	32
2,5	31	31
3,0	28	31

(2) $\left(\frac{\text{počet molů oktanaldehydu}}{\text{počtu molů oktanaldehydu a oktanonu}} \right) \times 100$

Rozdíly v míře konverze v příkladu 9 oproti příkladu 1 spadají na vrub indukční periody, která se vyskytuje u testu v příkladu 10 (bez chloridu měďného CuCl), nikoliv však u testu v příkladu 1 (s chloridem měďným CuCl). Selektivita na aldehyd je stabilnější při obsahu CuCl (příklad 1) než bez CuCl (příklad 9).

Příklady 10 a 11

Postup z příkladu 1 se dvakrát opakuje, avšak místo 1-oktenu se použije propylen (příklad 10) a 1-butenu (příklad 11) a tlak molekulárního kyslíku je v obou případech 551,5 kPa. Procentové množství vzniklého aldehydu je v obou případech podobné množství, které vzniklo za použití 1-oktenu (přibližně 16 % aldehydu po 3 hodinách), ačkoliv časem se poněkud snižuje.

Příklad 12

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak místo 1-oktenu se použije allylalkohol a tlak molekulárního kyslíku je 551,5 kPa. Během jedné hodiny je konverze úplná. Dvěma převládajícími produkty jsou 3-butoxypropionaldehyd a terc.butoxyaceton v molárním poměru 1:2. Zdá se, že výměna terc.butylalkoholu s hydroxylovou skupinou probíhá velmi rychle, načež následuje oxidace vzniklého 3-butoxyallyletheru.

Příklad 13

Opakuje se postup z příkladu 12, avšak místo allylacetátu se použije allylalkoholu. Konverze je úplná asi po 3 hodinách. Hlavním produktem je 3-acetoxypromionaldehyd a acetoxyceton v molárním poměru 4:1. Míra tvorby aldehydu zůstává v průběhu reakce prak-

tický konstantní, což naznačuje, že rozklad aldehydu probíhá v malé míře. Dalšími produkty jsou 3-terc.butoxypropionaldehyd, terc.butoxyaceton a 2- (nebo 3-) terc.butoxypropyl- (nebo -propenyl-) acetát.

Příklad 14

Opakuje se postup z příkladu 13 avšak bez přídavku CuCl_2 . Dosáhne se 55 %ní selektivity na aldehyd z allylacetátu (včetně acetátu a terc.butoxyetherů), s mnohem menší tvorbou 3-butoxyetheru než v příkladu 13. Výtěžek acetoxypropionaldehydu se v průběhu reakce nesnižuje tak rychle, jako v příkladu 13. Vznikne jen malé množství terc.butoxypropyl- (nebo -propenyl-) acetátu, vznikne však určité množství 3-terc.butoxyakroleinu.

Příklad 15

Opakuje se postup z příkladu 14, avšak místo alkylacetátu se použije akroleinu. Výsledný produkt zahrnuje 3-terc.butoxyakrolein a malonaldehyd.

PŘÍL. PRO VÝNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD	019511
	09 IV 92	

Příklady 16 až 18

Řada tří reakčních směsí se podrobí při teplotě 50 °C působení molekulárního kyslíku o tlaku 68,94 až 275,7 kPa po dobu 1 hodiny. Tyto reakční směsi mají následující složení:

- 0,25 mmolu $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$
- 0,50 mmolu CuCl
- 10,0 mmolů allylacetátu
- 5 ml níže uvedeného alkoholu.

Výsledky těchto reakcí jsou tyto:

příklad			alkohol konverze, %	selektivita na aldehyd, % (1)	výtěžek (2) aldehydu + ketonu, %
16 (po- rovnávací)	n-butanol	97		26	20
17	sek.butanol	82		49	28
18	terc.butanol	89		86	54

(1) (počet molů aldehydu, dělený součtem počtu molů aldehydu + ketonu) x 100

(2) acetoxyceton + 3-acetoxypionaldehyd

Tyto výsledky ukazují, že selektivita na aldehyd závisí na výběru rozpouštědla, přičemž sekundární butanol, a zejména terciární butanol, skýtají vyšší selektivitu na aldehyd než příslušný primární alkohol, normální butanol. Použití n-butanolu (příklad 16) má též za následek tvorbu většího množství ketalových/acetalových produktů spolu se značnou mírou nahrazení acetoxyskupiny butoxyskupinou. Podobné výsledky se získají použitím sek.butanolu (příklad 17), ačkoliv přitom vzniká podstatně menší množství ketalových/acetalových produktů, a tyto produkty, pokud vzniknou, se později rozkládají na ketonové a aldehydové sloučeniny. Nadto dochází v příkladu 17 k náhradě acetoxyskupiny butoxyskupinou v menší míře než v příkladu 16. V příkladu 18 nevznikají žádné ketalové/acetalové produkty a dochází jen ve velmi malé míře k náhradě acet-

oxyskupiny terc.butoxyskupinou. Výtěžek aldehydu + ketonu se výhodně zvyšuje použitím sek.butanolu, a zejména terc.butanolu, v porovnání s výtěžkem za použití n-butanolu.

Příklad 19

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak přidá se voda v množství 22 ekvivalentů (molů) na 1 ekvivalent (mol) paladia. Počáteční rychlost oxidace se zvýší 1,9-násobně. Počáteční rychlost tvorby ketonu se zvýší 3,1-násobně, zatímco počáteční rychlost tvorby aldehydu se zvýší 1,6-násobně. Konečná selektivita na aldehyd po 3 hodinách je 31 % bez přídavku vody a 19 % s přídavkem vody.

Tedy, v závislosti na požadovaném výsledku může být výhodné pracovat prakticky nebo úplně v nepřítomnosti vody nebo s malou nebo omezenou koncentrací vody. Jestliže olefinová surovina podléhá za reakčních podmínek isomeraci, může ji přítomnost vody účinně inhibovat.

Příklady 20 a 21

Postup z příkladu 1 se dvakrát opakuje, jednou za tlaku molekulárního kyslíku 137,8 kPa, podruhé za tlaku 551,5 kPa.

V tlakovém rozmezí molekulárního kyslíku od 137,9 do 275,7 kPa se projevuje jen malá závislost rychlosti tvorby 2-oktanonu na tlaku kyslíku, která se však výrazně zvyšuje při tlaku 551,5 kPa. Avšak u rychlosti tvorby oktanaldehydu se zdá, že se uplatňuje koeficient 0,7 závislosti na tlaku kyslíku. Rychlosti tvorby obou těchto produktů mají zřejmě nulový koeficient závislosti na koncentraci 1-oktenu, což je obzvláště patrné u tlaku molekulárního kyslíku 551,5 kPa.

Příklady 22 až 28

Postup z příkladu 14 se několikrát opakuje, avšak ve všech případech se chlorid lithný LiCl nahradí jinou sloučeninou, jak je to patrné z níže uvedené tabulky.

Výsledky těchto pokusů (a pokusu z příkladu 14) po 3 hodinách průběhu reakce jsou tyto:

příklad	sůl	konverze, %	aldehyd ⁽¹⁾ %	terc.butoxy- eter (2), %	terc.butoxy- akrolein (3), %
14	LiCl	92	55	2,9	26
22	LiBr	81	51	1,0	22
23	LiJ	0	-	-	-
24	NaCl	97	75	1,8	9,2
25	KCl	67	77	14	22
26	CsCl	89	70	13	21
27	MgCl ₂	100	70	27	4
28	kvarter- ní chlo- rid (4)	98	76	0	0

- (1) % aldehydu je dáno (počtem molů vzniklého 3-acetoxyprompanalu a 3-terc.butoxypropanalu, děleným součtem počtu molů vzniklého 3-acetoxyprompanolu a vzniklého 3-terc.butoxypropanolu + vzniklého acetoxycetonu a terc.butoxyacetonu) $\times 100$;
- (2) % terc.butoxyetheru je dáno (počtem molů vzniklého 3-terc.butoxypropanalu a terc.butoxyacetonu, děleným součtem počtu molů vzniklého 3-terc.butoxypropanalu a terc.butoxyacetonu + vzniklých příslušných acetátů) $\times 100$;
- (3) % terc.butoxyakroleinu je dáno (počtem molů vzniklého terc.butoxyakroleinu, děleným součtem molů terc.butoxyakroleinu a jiných vzniklých identifikovaných produktů) $\times 100$;
- (4) methyltrioktylamoniumchlorid

Přídavek lithiumbromidu snižuje rychlost reakce, avšak jinak skýtá obdobné selektivity jako přídavek lithiumchloridu. Přídavek lithiumjodidu reakci zcela zastaví. Chlorid sodný je neúčinnější, působí selektivněji na tvorbu aldehydu a jeho účinkem vzniká méně terc.butoxyeteru a terc.butoxyakroleinu. Působením chloridu draselného a cesného dochází ke snížení reakční rychlosti a ke vzniku většího množství terc.butoxyeteru než při použití chloridu lithného, avšak chlorid draselný a chlorid cesný působí vyšší selektivitu na aldehyd. Obzvláště účinný je chlorid hořečnatý, avšak vyvolává vznik velkého množství terc.butoxyetheru. Methyltrioktylamoniumchlorid představuje výbornou pomocnou sůl, protože jeho působením nevzniká prakticky žádný terc.butoxyether ani terc.butoxyakrolein, avšak skýtá vysokou selektivitu na aldehyd.

Příklad 29

Oxidační reakce za použití allylacetátu jako výchozí suroviny se provádí takto: Směs 0,25 mmolu $(\text{CH}_3\text{CH})_2\text{PdCl}_2$ s 0,5 mmolu CuCl , 0,5 mmolu NaCl a 5 ml terc.butylalkoholu se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti, načež se přidá 10 mmolů allylacetátu a směs se zahřívá za přívodu molekulárního kyslíku. Reakční podmínky zahrnují teplotu 60°C během tří hodin při tlaku molekulárního kyslíku 275,7 kPa. Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny v dále zařazené tabulce.

Příklady 30 až 41

Postup z příkladu 29 se dvanáctkrát opakuje, pokaždé se změnami, jak jsou níže uvedeny. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v dále zařazené tabulce.

V příkladu 30 obsahuje reakční směs čtyři ekvivalenty terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd.

V příkladu 31 reakční směs zahrnuje 40 ekvivalentů terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd.

V příkladu 32 reakční směs zahrnuje čtyři ekvivalenty terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd, přičemž neobsahuje žádný chlorid měďný CuCl .

V příkladu 33 reakční směs zahrnuje 40 ekvivalentů terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd, přičemž neobsahuje žádný chlorid měďný CuCl .

V příkladu 34 reakční směs zahrnuje čtyři ekvivalenty terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd, přičemž neobsahuje žádný žádný chlorid měďný CuCl ani chlorid sodný NaCl .

V příkladu 35 se opakuje postup z příkladu 34, avšak místo $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ se použije $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

V příkladu 36 se opakuje postup z příkladu 34, avšak místo $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ se použije $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$.

V příkladu 37 se opakuje postup z příkladu 34, avšak místo $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ se použije acetylacetonátu paladnatého $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

V příkladu 38 se opakuje postup z příkladu 34, avšak místo terc.butylnitritu se použije dusitanu sodného.

V příkladu 39 se opakuje postup z příkladu 34, avšak reakční směs zahrnuje 4 ekvivalenty terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd, 5 mmolů chloridu měďnatého CuCl_2 a $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ je nahražen kovovým paladiem naneseným na částicích uhlí (10 % Pd na uhlí, 0,24 mmolu Pd).

V příkladu 40 se opakuje postup z příkladu 34, avšak reakce se provádí v atmosféře dusíku o tlaku 275,7 kPa (bez molekulárního kyslíku).

V příkladu 41 se opakuje postup z příkladu 40, avšak reakční směs obsahuje 40 ekvivalentů terc.butylnitritu na 1 ekvivalent Pd.

Tabulka I

pří- klad č.	konverze, %	selektivita na (1)		výtěžek, % hmot. (2)		isomerních acetátů (3)	butyletheru (4)	kyseliny octové	ketonu + aldehydu (5)
		3 h	5 h	aldehyd, % po	keton, % po				
29	99,81	77,52	68,59	4,1	2,58	29,69	53,00		
30	99,89	72,44	70,52	0,11	0,81	14,56	80,98		
31	99,68	65,30	51,42	0,11	0,86	28,06	57,68		
32	88,88	72,13	70,70	5,51	1,53	23,95	53,45		
33	95,79	65,48	52,21	0,43	0,86	36,90	48,12		
34	85,34	76,53	74,73	2,28	1,83	23,18	58,15		
35	14,23	43,13	40,99	0,54	2,98	10,90	2,68		
36	17,76	56,37	54,52	1,71	7,30	2,68	3,14		
37	3,72	-	-	0,86	-	0,00	0,00		
38	25,91	59,88	56,88	5,15	7,03	6,27	5,46		
39	71,18	61,69	27,26	0,54	1,04	12,68	39,35		
40	14,95	81,45	79,56	0,22	16,54	6,36	1,74		
41	22,18	54,86	52,83	0,54	5,34	2,52	7,34		

(1) (počet molů aldehydu, dělený součtem počtu molů aldehydu a ketonu) x 100

(2) vztaženo na vnesený allylacetát

(3) E- a Z-propenylacetáty

(4) terc.butoxyaceton + 3-terc.butoxypropanal

(5) acetoxyaceton + 3-acetoxypropionaldehyd

Z těchto výsledků vyplývá, že použitím chloridu měďného CuCl společně se čtyřmi ekvivalenty terc.butylnitritu (příklad 30] se dosáhne velmi vysokého výtěžku ketonu + aldehydu. Při této reakci vzniká jen malé množství kyseliny octové a terc.butyl-etherů a dochází jen v malé míře k isomeraci allylacetátu. Avšak při použití 40 ekvivalentů terc.butylnitritu (příklad 31) probíhá oxidace pomaleji, za značného rozkladu acetoxypropionaldehydu. Podobně je tomu též při pokusech bez chloridu měďného CuCl (například v příkladech 32 a 33).

Při použití $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ nebo $\text{Pd}(\text{acac})_2$ bez mědi nebo chloridu (příklady 35, 36 a 37) je míra oxidace mnohem nižší. Použití dusitanu sodného místo terc.butylnitritu (příklad 38) má za následek nízkou oxidační aktivitu.. Z výsledků příkladu 39 vyplývá, že použitím paladia na nosiči v přítomnosti chloridu měďného CuCl se dosáhne vhodné aktivity. Po reakci v přítomnosti paladia na nosiči obsahoval reakční roztok 214 ppm hmot. paladia. Příklady 40 a 41 dokládají, že přítomnost molekulárního kyslíku je výhodná pro dosažení vhodné nebo přijatelné konverze a že alkyl-nitrity zajišťují zvýšenou konverzi a zvýšený výtěžek ketonu + aldehydu.

Příklad 42

Oxidační reakce za použití allylacetátu jako výchozí suroviny se provádí takto: Směs 0,25 mmolu PdCl_2 , 0,5 mmolu CuCl , 0,5 mmolu NaCl , 42 mg vody a 1 ml terc.butylalkoholu se míchá na vzduchu přes noc, načež se přidají další 4 ml terc.butylalkoholu a 10 mmolů allylacetátu. Reakce se nechá probíhat 3 hodiny při teplotě 60°C za tlaku molekulárního kyslíku 275,7 kPa. Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny v tabulce II.

Příklady 43 až 78

Postup z příkladu 42 se několikrát opakuje, přičemž při jednotlivých opakováních reakční směs vždy obsahuje čtyři ekvivalenty či moly skupin $-\text{C}=\text{N}$ (na 1 ekvivalent nebo mol Pd) pokaždé jiné nitrilové sloučeniny, jak je uvedeno v tabulce II. V příkladech 74 až 78 obsahuje směs 32 ekvivalenty (na 1 ekvivalent Pd) vždy jiné nitrilové sloučeniny, jak je uvedeno v tabulce II, kde jsou rovněž uvedeny výsledky těchto pokusů.

Tabulka II

pří- klad č.	nitrilová sloučenina	konverze, %	selektivita na aldehyd, %		výtěžek, % hmot. (2)			
			(1) po 3 h	po 5 h	(3) isomerních acetátů	(4) butyl- etheru	kyseliny octové	ketonu + aldehydu
42	kontrola bez nitrilu	99,79	71,98	68,99	0,10	0,67	43,72	58,43
43	4-nitroben- zonitril	100,00	71,16	69,35	0,71	0,31	29,51	75,08
44	5-oxohexan- nitril	99,80	70,14	68,37	0,51	1,53	22,94	75,03
45	pentafluor- benzonitril	99,70	70,59	68,65	0,50	0,67	23,73	69,55
46	isoforon- nitril	100,00	73,97	72,03	0,00	3,63	27,61	65,50
47	pivalon- nitril	100,00	73,14	70,66	0,00	5,10	36,84	65,29
48	benzonitril	100,00	65,67	62,22	0,00	0,37	40,58	62,61
49	4-fluoroben- zonitril	100,00	74,40	71,69	0,00	5,64	39,79	61,73
50	fluoroaceto- nitril	100,00	75,03	73,19	0,00	2,98	29,21	60,78
51	oktylkyanid	100,00	70,33	68,05	0,00	2,55	35,27	59,72
52	acetonitril	100,00	72,55	70,32	0,00	3,73	31,01	59,50
53	4-acetylben- zonitril	100,00	67,35	64,88	1,62	0,67	29,82	57,94
54	isobutyro- nitril ligand	100,00	72,20	69,99	0,00	3,79	35,09	57,04
55	2,5-dimethyl- benzonitril	100,00	72,18	70,78	0,20	3,66	35,08	53,26

Tabulka II - pokračování

pří- klad č.	nitrilová sloučenina	konverze, %	selektivita na aldehyd, (1) po 3 h	po 5 h	výtěžek, % hmot. (2)		
					isomerních (3) acetátů	butyl- (4) etheru	kyselin octové ketonu + (5) aldehydu
56	polyakrylo- nitril (10 ekv.)	99,90	72,14	69,17	0,21	5,90	4,37
57	2,6-difluoro- ^{bez} - nitril	100,00	73,89	71,07	0,00	6,86	35,29
58	HMHN (6)	99,90	64,73	62,88	0,40	0,30	32,86
59	4-methylben- zonitril	89,05	62,61	59,05	32,45	0,00	18,43
56	4-dimethyl- aminobenzo- nitril	89,81	56,64	56,13	32,68	0,00	14,01
59	4-methoxyben- zonitril	76,60	59,94	55,96	40,95	0,00	7,97
60	4-dimethyl- aminobenzo- nitril	83,81	58,04	56,13	32,08	0,00	14,01
61	4-methoxybenzo- nitril	73,80	59,34	55,96	40,95	0,00	7,97
62	2,6-dimethoxy- benzonitril	60,95	46,72	44,51	33,11	0,00	5,98
63	akrylonitril	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,05
64	dimethylamino- acetonitril	0,00	-	-	0,10	-	0,00
65	3-dimethylami- nopropionitril	0,00	-	-	0,20	-	0,00
66	1,2-dikyano- ethan	96,71	62,17	59,20	18,83	0,00	25,75
67	1,3-dikyano- propan	0,00	56,25	53,57	1,59	0,00	0,00
							1,37

Tabulka II - pokračování

pří- klad č.	nitrilová sloučenina	konverze, %	selektivita na aldehyd, %		výtěžek, % hmot. (2)		
			(1) po 3 h	(1) po 5 h	(3) isomerních acetátů	(4) butyl- etheru	(5) kyseliny octové ketonu + aldehydu
68	1,4-dikyanobutan	60,87	54,55	52,87	40,66	0,00	7,65 12,56
69	1,5-dikyanopenten	96,97	54,14	49,52	20,44	0,47	33,05 32,87
70	1,4-dikyanobenzen	73,63	54,55	52,58	25,85	0,00	16,79 19,69
71	TONQ (7)	89,84	69,65	68,15	4,78	2,08	23,56 47,77
72	tetrakyanoethylen	85,60	68,84	65,62	0,30	13,84	27,55 45,63
73	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	0,00	0,00	0,00	10,70	-	0,51 0,00
74	5-oxohexanonitril	95,63	62,92	60,67	4,67	0,17	12,88 89,38
75	HMIN(6)	98,67	64,62	62,04	1,44	0,28	14,21 83,05
76	acetonitril	99,80	69,84	67,78	0,71	1,43	28,61 69,87
77	pentafluorbenzonitril	99,80	61,13	58,07	6,48	0,28	37,66 54,84
78	p-nitrobenzonitril	99,08	48,03	42,77	0,72	0,48	40,99 32,95

- (1) (počet molů aldehydu, dělený součtem počtu molů aldehydu + molů ketonu) x 100
- (2) vztaženo na vnesený allylacetát
- (3) E- a Z-propenylacetáty
- (4) terc.butoxyaceton + 3-terc.butoxypropanol
- (5) acetoxyaceton + 3-acetoxypropionaldehyd
- (6) HMHN = 5-hydroxy-5-methylhexannitril
- (7) TONQ = tetrakyanochinodimethan

Přídavek acetonitrilu do reakční směsi má sklon (1) snižovat množství vyloučeného kovového paladia a (2) snižovat míru výměny allylové skupiny s alkoholovým rozpouštědlem v případě allylacetátu. Obecně skýtají nitrily se substituenty odnímajícími elektrony vyšší výtěžky oxidovaných produktů. Nitrily se substituenty poskytujícími elektrony mají sklon zpomalovat oxidační reakci a snižovat celkový výtěžek. Některé nitrily působí jako jedy. Vyšší koncentrace některých nitrilových složek zvyšují celkový výtěžek, avšak mají sklon snižovat poměr množství aldehydu k množství ketonu.

Příklady 79 až 82

Provedou se čtyři pokusy s oxidační reakcí. V každém z těchto pokusů se připraví směs obsahující 0,25 mmolu $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, 0,5 mmolu CuCl , 0,5 mmolu NaCl a 5 ml terc.butylalkoholu.

Při postupu popsaném v příkladu 79 se směs míchá 30 minut při teplotě 60°C v přítomnosti molekulárního kyslíku o tlaku 275,7 kPa. Při postupech popsaných v příkladech 80 až 82 se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě místnosti v přítomnosti vzduchu o tlaku 1 atmosféry. V příkladu 82 je zdroj sloučeniny $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ odlišný od zdroje tohoto materiálu, který se používá v příkladech 79 až 81. V příkladu 81 obsahuje reakční směs 0,7 % hmot. vody. V příkladu 82 reakční směs zahrnuje 2 ekvivalenty CH_3CN na jeden ekvivalent Pd.

Ve všech těchto případech se po uvedeném předběžném zpracování přidá ke směsi 10 mmolů allylacetátu a reakce se nechá probíhat 3 hodiny při teplotě 60°C za tlaku molekulárního kyslíku 275,7 kPa.

Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v následující tabulce.

pří- klad č.	konverze, %	selektivita na aldehyd, % (1)	výťažek, % hmot. (2)			
			isomerních acetátů (3)	butyl- etheru (4)	kyseliny octové	ketonu + aldehydu (5)
79	95,39	75,39	14,4	1,81	43,88	57,0
80	99,81	77,52	4,14	2,58	29,69	53,7
81	100,00	73,59	0,29	7,07	29,80	46,2
82	100,00	82,60	6,44	0,00	14,33	55,6
83	100,00	70,51	1,45	0,58	19,35	58,35
84	94,56	68,49	29,37	0,00	45,18	32,30

(1) (počet molů aldehydu, dělený součtem počtu molů aldehydu + ketonu) x 100

(2) vztaženo na množství vneseného allylacetátu

(3) E- a Z-propenylacetáty

(4) terc.butoxyaceton + 3-terc.butoxypropanol

(5) acetoxyaceton + 3-acetoxypropionaldehyd

Předběžní zpracování v příkladu 80 má zánásledek menší míru isomerace olefinu při použití allylacetátu jakožto výchozí suroviny v porovnání s předběžným zpracováním popsaným v příkladu 79. Při porovnání příkladu 81 s příkladem 80 vyplývá z popsaných postupů, že přítomnost omezeného množství vody snižuje nebo inhibuje isomeraci olefinu. Z porovnání příkladů 82 a 80 vyplývá, že přítomnost acetonitrilu má za následek nižší výtěžky kyseliny octové a butyletheru. Předběžné zpracování v příkladu 82 se liší od předběžného zpracování v příkladu 52 a proto rozdílné výsledky dosažené v obou těchto příkladech naznačují, že předběžné zpracování ovlivňuje účinek jiných proměnných parametrů, jako například účinek přítomnosti acetonitrilu.

Příklady 83 a 84

Postup z příkladu 80 se dvakrát opakuje, avšak reakční směs obsahuje 0,1 mmolu $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, 0,7 % hmot. vody a 2 ekvivalenty CH_3CN na 1 ekvivalent Pd. Reakce probíhají v přítomnosti molekulárního kyslíku o tlaku 551,5 kPa.

V příkladu 83 se allylacetát přidává do reakční směsi za reakčních podmínek během dvou hodin. V příkladu 84 se veškeré množství allylacetátu přidá do reakční směsi najednou na počátku reakce.

Výsledky těchto testů jsou uvedeny v předcházející tabulce. Z těchto výsledků vyplývá, že pomalé přidávání allylacetátu na rozdíl od jednorázového přidavku velmi zvyšuje výtěžek požadovaných produktů.

I když vynález byl popsán a doložen různými specifickými příklady a provedeními, není na tyto nikterak omezen a může být různě obměňován v rozsahu dále připojených patentových nároků.

PRIL.	PRO VYNALEZ A OBJEVKA	ÚRAD O K	27. III. 92	017021	21
-------	--------------------------	-------------	-------------	--------	----

1. Způsob oxidace sloučeniny mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku k získání příslušného aldehydu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvedená sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny zpočátku v podstatě prosté ligandů NO a NO₂ v množství účinném pro podporování oxidace uvedené sloučeniny, reoxidační složky v množství účinném pro opětné zoxidování zredukované složky zahrnující kov VIII. skupiny na složku zahrnující kov VIII. skupiny, nebo složky zahrnující měď v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny, a alespoň jednoho alkoholu vybraného ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí v množství účinném pro zvýšení selektivity oxidace uvedené sloučeniny na aldehyd v porovnání s prováděním kontaktní reakce v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo uvedeného alespoň jednoho alkoholu, přičemž se uvádění reakčních složek ve styk provádí za podmínek účinných pro oxidování uvedené sloučeniny a pro tvorbu příslušného aldehydu.

2. Způsob oxidace sloučeniny mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku k získání příslušného aldehydu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ^{se} uvedená sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny v množství účinném pro podporování oxidace uvedené sloučeniny, složky zahrnující měď v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny a alespoň jednoho alkoholu vybraného ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí v množství účinném pro zvýšení selektivity uvedené oxidace na aldehyd v porovnání s prováděním kontaktní reakce v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo uvedeného alespoň jednoho, přičemž se uvádění reakčních složek ve styk provádí za podmínek účinných pro oxidování uvedené sloučeniny a pro tvorbu příslušného aldehydu, za předpokladu, že na počátku uvádění uvedené sloučeniny ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny je alespoň část mědi ve složce zahrnující měď v podobě jednoduché mědi.

3. Způsob oxidace sloučeniny mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku k získání příslušného aldehydu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvedená sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny v množství účinném pro podporování oxidace uvedené sloučeniny, složky zahrnující měď, z níž alespoň část je původně v podobě dvojmocné mědi, v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny, alespoň jedné složky skýtající jednomocnou měď v podstatě prosté uvedeného kovu VIII. skupiny v množství účinném pro (a) zredukování alespoň části uvedené dvojmocné mědi na jednomocnou měď za podmínek uvádění reakčních složek ve styk a/nebo (b) inhibování oxidace jednomocné mědi na dvojmocnou měď za podmínek uvádění reakčních složek ve styk, a alespoň jednoho alkoholu ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí v množství účinném pro zvýšení selektivity uvedené oxidace na aldehyd v porovnání s prováděním kontaktní reakce v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo alespoň jednoho uvedeného alkoholu, přičemž se uvádění reakčních složek ve styk provádí za podmínek účinných pro oxidování uvedené sloučeniny a pro tvorbu příslušného aldehydu.

4. Způsob oxidace sloučeniny mající dvojnou vazbu mezi koncovými atomy uhlíku k získání příslušného aldehydu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvedená sloučenina uvede ve styk s molekulárním kyslíkem v přítomnosti složky zahrnující kov VIII. skupiny v množství účinném pro podporování oxidace uvedené sloučeniny, složky zahrnující měď, jejíž alespoň část je původně v podobě dvojmocné mědi, v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny, alespoň jedné složky skýtající jednomocnou měď v množství účinném pro (a) zredukování alespoň části uvedené dvojmocné mědi na jednomocnou měď za podmínek uvádění reakčních složek ve styk a/nebo (b) inhibování oxidace jednomocné mědi na dvojmocnou měď za podmínek uvádění reakčních složek ve styk, a alespoň jednoho alkoholu ze skupiny sekundárních alkoholů, terciárních alkoholů a jejich směsí v množství účinném pro zvýšení selektivity uvedené oxidace na aldehyd v porovnání s prováděním kontaktní reakce v přítomnosti příslušného primárního alkoholu místo alespoň jednoho uvedeného alkoholu, přičemž se uvádění reakčních složek ve styk provádí za podmínek účinných pro oxidování

uvedené sloučeniny a pro tvorbu příslušného aldehydu, za předpokladu, že na počátku uvádění uvedené sloučeniny ve styk s molekulárním kyslíkem alespoň část uvedeného kovu VIII. skupiny je v nulovém oxidačním stupni.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složka zahrnující kov VIII. skupiny zahrnuje komplexní sloučeninu kovu VIII. skupiny, složku obsahující paladium nebo $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$.

6. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí v přítomnosti nitrilové sloučeniny vybrané ze skupiny zahrnující acetonitril, benzonitril, p-nitrobenzonitril, 5-oxo-hexannitril a jejich směsi.

7. Způsob podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená složka zahrnující měď zahrnuje alespoň jeden halogenid mědi.

8. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že alespoň jeden alkohol se volí ze sekundárních alkoholů nebo jejich směsí.

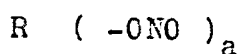
9. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvádění reakční složek ve styk provádí v kontaktní zóně a alespoň část mědi v uvedené složce zahrnující měď se uvádí do kontaktní zóny v podobě jednomocné mědi.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená reoxidační složka zahrnuje organickou složku, která je redoxně aktivní za uvedených podmínek nebo složku tvořenou kovem, který je redoxně aktivní za uvedených podmínek.

11. Způsob podle nároků 3 a 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složka skýta j í c í jednomocnou měď se volí ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, hydridy kovů, elementární kovy, organické složky redukující měď a jejich směsi.

12. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvádění reakčních složek ve styk provádí dále v přítomnosti alespoň jedné organické složky uahrnující alespoň jednu skupinu $-ONO$, která je redukovatelná za uvedených podmínek, v množství účinném pro usnadnění oxidace uvedené sloučeniny.

13. Způsob podle nároků 10 a 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená organická složka se volí ze sloučenin obecného vzorce



a jejich směsí, kde R se volí z uhlovodíkových zbytků a substituo-
vaných zbytků a a znamená celé číslo od 1 do asi 10.

14. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí v přítomnosti jednomocné mědi v množství účinném pro zvýšení výtěžku vyráběného aldehydu a příslušného ketonu při uvedené oxidaci.

15. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí v přítomnosti halogenidové složky v množství účinném pro podpcrování alespoň jedné z rychlostí uvedené oxidace a selektivity této oxidace na aldehyd.

16. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí v přítomnosti inhibiční složky v množství účinném pro inhibování isomerace uvedené sloučeniny za uvedených podmínek.

17. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí prakticky v nepřítomnosti vody.

18. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvádění reakčních složek ve styk se provádí v přítomnosti vody v množství účinném pro zvýšení rychlosti uvedené oxidace a/nebo pro inhibování isomerace uvedené sloučeniny za uvedených podmínek.