

1030/82

A KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

61962

ELJÁRÁS TERMINÁLIS OLEFINEK OXIDÁLÁSÁRA ALDEHIDEKKÉ

Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation,

Danbury, CT, Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1992. 03. 27.

Elsőbbsége: 1991. 03. 28. (07/676 439)

Amerikai Egyesült Államok

K I V O N A T

~~A találmány szerinti eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására szolgál.~~ Az eljárás során a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetik a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, kezdetben NO és NO₂ ligandumoktól mentes, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, egy redukált fémkomponens oxidálásához megfelelő mennyiségű oxidáló komponens vagy az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű rézkomponens és legalább egy szekunder vagy terciér alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzák.

Hath.

1030/92

A KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

000000

61962.

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

NSZ0/5

CO7C 45/34

ELJÁRÁS TERMINÁLIS OLEFINEK OXIDÁLÁSÁRA ALDEHIDEKKÉ

Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation,
Danbury, CT, Amerikai Egyesült Államok

Feltaláló:

WENZEL Timothy Todd, Charleston, West Virginia,
Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1992. 03. 27.

Elsőbbsége: 1991. 03. 28. (07/676 439)

Amerikai Egyesült Államok

A találmány tárgya eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyületek megfelelő aldehiddé oxidálására. Közelebbről a találmány olyan eljárásra vonatkozik, amelyben a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponens jelenlétében.

1894 óta ismeretes, hogy palládium-klorid az etilént sztöchiometrikus arányban acetaldehiddé oxidálja víz jelenlétében. Az eredmények fokozása érdekében társkatalizátorokat, így réz(II)-kloridot adagoltak, amelyek a képződött elemi palládiumot - Pd(O) - újra aktív állapotú palládiummá - Pd(II) - oxidálták.

A palládium-vegyületekkel végzett oxidációs reakciókat nagyobb szénatomszámú olefinekre is kiterjesztették. A legtöbb kísérleti körülmény között csak metil-ke-tonok képződnek α -olefinekből. A palládium-sókkal végbemenő sztöchiometrikus reakciókban azonban aldehideket is megfigyeltek.

A terminális olefinkötést tartalmazó vegyületekből előállított aldehidek hasznosak számos célra, így gyógyszerekben, illatosító- és aromaanyagokban. Ilyen aldehyd ezenkívül alkalmazhatók egyéb értékes termékek prekursoraként, vagy köztitermékeként. A 3-acetoxi-propionaldehyd például alkalmazható 1,3-propándiol prekursoraként.

Igény mutatkozik terminális olefinkötést tartalmazó vegyületekből, így α -olefinekből aldehidek előállítására szolgáló hatékony és gazdaságos eljárások iránt.

A 4 661 642 számú USA-beli szabadalmi leírás eljárást tár fel α -olefinek megfelelő aldehiddé és ketonná történő oxidálása számára. Az eljárás során az α -olefint molekuláris

oxigénnel érintkeztetik az elemek periódusos rendszere VIII. oszlopába tartozó, legalább egy NO_2 vagy NO ligandumot tartalmazó fémkomplex oldata, kétértékű rézsó és oldószerként tercier alkohol jelenlétében. Az idézett szabadalmi leírásban közölt eredmények azt mutatják, hogy 1,1 óra reakcióidő alatt 1-dekén 60 : 40 molarányú aldehid : keton eleggyé oxigénezhető, míg ez az arány 2,1 óra reakcióidő után 18 : 82 értékre csökken. Az NO_2 vagy NO ligandumokat tartalmazó komplexet sztöchiometrikus arányú ezüst alkalmazásával készítik, ami növeli a katalizátor költségét. Ezenkívül az idézett szabadalmi leírás szerinti katalizátorok hatástalanná válásáig csak hét ciklust értek el, azaz egy mol palládiumra számítva csak hét mol aldehid és keton keletkezett. A hatásosság és gazdaságosság szempontjából igény mutatkozik olyan eljárások iránt, amelyek aldehidek kitermelése szempontjából nagyobb szelektivitást és/vagy megnövekedett ciklusszámot mutatnak.

Terminális olefinkötést tartalmazó vegyületek megfelelő aldehiddé oxidálására új eljárásokat ismertünk fel. Ezek az eljárások adott mennyiségű katalizátorral a kívánt aldehidek nagy kitermelését biztosítják hatékony és gazdaságos módon. Ezenkívül a folyamat további javítására a reakcióelegybe egy vagy több további komponenst adagolhatuk. A találmány szerinti eljárásokban alkalmazott katalizátorrendszereket egyszerű vagy kis bonyolultságú eljárásokkal állíthatjuk elő anélkül, hogy szükség lenne a viszonylag költséges ezüstre, a katalizátorok egyaránt alkalmazhatók a reagáló anyagokkal alkotott homogén vagy heterogén rendszerként.

A találmány lényege eljárás terminális olefinkötést

tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására. Az eljárás során úgy járunk el, hogy a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, kezdetben NO és NO₂ ligandumoktól mentes, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, egy redukált fémkomponens oxidálásához megfelelő mennyiségű oxidáló komponens vagy az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű rézkomponens és legalább egy szekunder vagy terciér alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárást lefolytathatjuk úgy is, hogy az érintkeztetést legalább egy oxidáló komponens olyan mennyiségének jelenlétében végezzük, amely a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó redukált fémkomponens a vegyület oxidálására használt fémkomponenssé oxidálja.

A találmány szerinti eljárást lefolytathatjuk úgy is, hogy az érintkeztetést a vegyület oxidálását elősegítő legalább egy rézkomponens jelenlétében végezzük. A találmány szerinti eljárás szempontjából különösen előnyös, ha a vegyület és a molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor a rézkomponensnek legalább egy részében, előnyösen kisebb részében a réz egyvegyértékű. Megállapítottuk, hogy az egyvegyértékű réz növeli a vegyület oxidációjának bruttó reakciósebességét például azáltal, hogy a

periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém-kloridokkal együtt alkalmazott kétvegyértékű réz esetén gyakran előforduló indukciós periódus időtartamát csökkenti vagy azt akár ki is küszöböli.

A találmány tehát olyan eljárásokra irányul, amelyekkel terminális olefinkötést tartalmazó vegyületet megfelelő aldehiddé oxidálunk. A találmány szerinti eljárás során a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponens oxidációt elősegítő mennyisége és legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk. Az érintkeztetést a vegyület oxidálásának és a megfelelő aldehid képződésének kedvező reakciókörülmények között végezzük.

A találmány szerinti eljárással terminális olefinkötést tartalmazó bármilyen vegyület vagy vegyületek keveréke oxidálható. Bár a vegyület tartalmazhat egynél több olefinkötést, előnyösen a vegyület csak egyetlen olefinkötést, terminális olefinkötést tartalmaz. A vegyület előnyösen 2 - 30 szénatomot, még előnyösebben 2 - 18 szénatomot tartalmaz. A vegyületben lehet egy vagy több, adott esetben szubsztituált alifás, adott esetben szubsztituált cikloalifás, adott esetben szubsztituált aromás molekularészlet, valamint azok keverékei és kombinációi. A leírásban előforduló szubsztituált csoportok vagy molekularészletek a megfelelő szénhidrogén-csoportok vagy

molekularészletek, amelyek egy vagy több szubsztituens-csoportot tartalmaznak, amelyek többek között lehetnek a következő elemek: oxigén, nitrogén, szén, hidrogén, halogén, kén, foszfor és hasonló, valamint azok keverékei és kombinációi. Ezek a szubsztituens-csoportok a vegyületben kapcsolódhatnak egy, kettő vagy több szénatomhoz. Az alkalmazható vegyületek például magukban foglalják a terminális olefinkötést tartalmazó alifás olefineket, így a lineáris 1-alkéneket, a nem-lineáris 1-alkéneket és hasonlókat; az aromás olefineket, így a sztirolokat és hasonlókat; és a szubsztituált olefineket, így az allil-alkoholt, allil-acetátot és hasonló vegyületeket. Az allil-acetát különösen hasznos komponens, legalábbis részlegesen, minthogy az annak megfelelő aldehid, azaz a 3-acetoxi-aldehid potenciálisan fontos prekursor például az 1,3-propándiol előállításán.

A találmány értelmében a vegyület oxidációját elősegítő, a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponenst az ilyen típusú oxidáció elősegítése szempontjából hatékony, alkalmas komponensek vagy azok keverékei közül választjuk ki. A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponens vagy legalább az azt leadó anyag (azaz a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó anyagmenyiség, amelyet abba a reakciózónába vezetünk be, ahol az oxidációs reakció lejátszódik) lehet elemi fém, fémsók és/vagy fémkomplexek alakjában. A vegyület oxidációját elősegítő fémkomponensben lévő, a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém oxidációfoka előnyösen nagyobb, mint 0, például +2 vagy +3. Bár a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó

fémet tartalmazó, oxidációt elősegítő fémkomponens legalábbis részben jelen lehet szilárd fázisban (heterogén katalitikus reakció), ez a komponens előnyösen oldható a reakció során az érintkeztetés viszonyai között jelen lévő alkoholban (homogén katalitikus reakció).

A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponensek többek között lehetnek ródiom-komponensek, palládium-komponensek, platina-komponensek, ruténium-komponensek és azok keverékei. Ezen komponensek közül különösen hasznosak a palládiumot tartalmazó komponensek, így az elemi palládium, a palládiumtartalmú vegyületek, a palládiumtartalmú komplexek és hasonló, valamint azok keverékei. A palládiumtartalmú komplexek, különösen a kétvegyértékű palládiumot tartalmazó komplexek nagyon jó eredményeket adnak. A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó komponensek sajátos példái, vagy legalábbis ilyen komponenseket szolgáltató források többek között a halogenidek, így kloridok, jodidok és bromidok; oxidok; szulfátok; foszfátok; szulfonátok; karbonátok; karboxilátok; acetil-acetonát-ligandumokkal, karbonil-ligandumokkal, egy vagy több nitrilből származtatott ligandumokkal, heterociklusos aromás, nitrogéntartalmú vegyületekből (így piridinből, bipyridinből, terpyridinekből, fenatrolinból, porfirinekből, ftalocianinokból, N,N-bisz-szalicilidén-O-fenilén-diamino és hasonló vegyületekből és azok elegyeiből) származtatott ligandumokból; és hasonlókból, valamint azok keverékeiből képzett komplexek. A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó fémkomponens ligandumai előnyösen nem oxidálhatók, azaz azok a reakció vagy az érint-

keztetés viszonyai között oxidációra nem érzékenyek. Különösen hasznos fémkomplexek azok, amelyek egy vagy több ligandumot tartalmaznak, amely(ek) egy vagy több nitrilből származtatható(k). A ligandumot adó vegyületek előnyösen feleslegben vannak jelen a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó fémkomplex képzéséhez szükséges mennyiséghez viszonyítva.

Különösen hasznos fémtartalmú komplex a $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$.

Bár a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó fémkomponens előnyösen oldott állapotban van az alkoholos reakcióelegyben, heterogén katalizátor előállítása céljából azonban a fémkomponenst leválaszthatjuk szilárd hordozóra vagy egyéb módon összekapcsolhatjuk azzal. Bármilyen alkalmas hordozóanyagot alkalmazhatunk, feltéve, hogy az nem befolyásolja hátrányosan az oxidációs reakciót vagy a bruttó folyamatot. Hasznos hordozóanyagok lehetnek többek között a szén, így grafit és hasonló; szervetlen oxidok, így szilikagél, timföld, timfölddel adalékolt szilikagél és hasonló; agyagásványok és hasonló, valamint azok keverékei. A fémkomponenst vagy az azt szolgáltató anyagot (prekurzort) leválaszthatjuk a hordozóanyagra vagy egyéb módon összekapcsolhatjuk azzal, ennek során hagyományos és a heterogén katalizátorok előállítására jól ismert módszereket, így az impregnálást, kicsapatást, együttes kicsapatást és hasonlókat alkalmazzuk. A katalizátorhordozón lévő fémkomponenst tartalmazó kész katalizátor előállítására egy vagy több eljárási lépést alkalmazhatunk.

A fémkomponenst előállíthatjuk külön, és beadagolhat-

juk ilyenként a reakciózónába és/vagy előállíthatjuk in situ az érintkeztetés körülményei között.

A fémkomponens mennyisége olyan, hogy elősegítse a vegyület oxidációját, és az széles határok között változhat. Az alkalmas mennyiségek a 0,01 mmol és 100 mmol közötti vagy azt meghaladó tartományban vannak, előnyösen 0,1 mmol és 10 mmol között az oxidálandó vegyület 1 moljára vonatkoztatva.

A találmány szerinti eljárás bizonyos változatai esetében fontos, hogy a fémkomponens mentes legyen NO és NO₂ ligandumoktól, különösen a reakció céljából végzett érintkeztetés kezdeti szakaszában vagy kezdeti szakaszaiban. A találmány szerinti eljárás bizonyos változatainál a reakciókörülmények között végzett kezdeti érintkeztetés szempontjából előnyös, ha a fémkomponens lényegében mentes NO és NO₂ ligandumoktól. Még előnyösebben a reakciózónába beadagolt fémkomponens lényegében mentes NO₂ és NO ligandumoktól. Megállapítottuk, hogy ezek a ligandumok kedvezőtlenül befolyásolják mind az oxidáció sebességét, mind a kívánt aldehid bruttó kitermelését. Az ilyen ligandumokat tartalmazó fémvegyületek a vizsgálatok szerint az ilyen ligandumoktól mentes fémkomponens alkalmazásához viszonyítva csökkent számú ciklust (vagy csökkentett ciklusszámot) eredményeznek. Anélkül, hogy a találmányt bármilyen sajátos működési elvre korlátoznánk, úgy véljük, hogy NO₂ és/vagy NO ligandumokat tartalmazó fémkomponensek olyan módon lépnek kölcsönhatásba az oxidálandó vegyülettel, ami nem a kívánt aldehidhez vezet. A kapott reakcióelegy kevésbé aktív vagy hatékony a kívánt aldehid előállítására szempontjából olyan reakcióelegyhez viszonyítva, amelyben a fém-

komponens kezdetben lényegében NO_2 és NO ligandumoktól mentes.

A találmány értelmében az érintkeztetést legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében végezzük, ahol az alkoholt vagy az alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk. Az alkohol előnyösen legalább az oxidálandó vegyület moláris koncentrációjának megfelelő mennyiségben van jelen. A találmány szerinti eljáráshoz alkalmazott alkoholok lehetnek elágazó láncú vagy szterikusan gátolt alkoholok. Bár a találmány szerinti eljáráshoz alkalmas alkoholok tartalmazhatnak egynél több hidroxilcsoportot, az előnyösen alkalmazott alkoholok csupán egy hidroxilcsoportot tartalmaznak. Ezenkívül az alkoholok előnyösen alifás típusúak.

A találmány szerinti eljárás szempontjából hasznos szekunder alkoholok legalább egy olyan szénatomot tartalmaznak, amely közvetlenül hidroxilcsoporthoz, hidrogénatomhoz és két másik, hidrogénatomtól eltérő helyettesítőhöz, előnyösen két szénatomhoz kapcsolódik. A találmány szempontjából hasznos tercier alkoholok legalább egy olyan szénatomot tartalmaznak, amely közvetlenül egy hidroxilcsoporthoz és három más, hidrogénatomtól eltérő helyettesítőhöz, előnyösen három szénatomhoz kapcsolódik. Bár a találmány szerinti eljárás szempontjából hasznos alkoholok tartalmazhatnak egy vagy több indifferens helyettesítő csoportot, amely(ek) az előzőekben a szubsztituens csoportokkal kapcsolatban tárgyalt egy vagy több elemből származtatható(k), az alkoholok a hidroxilcsoport(ok) kivéte-

lével szénhidrogén jellegűek.

A találmány szempontjából hasznos alkoholok molekulánként (szekunder alkohol esetén) legalább három vagy (tercier alkohol esetén) négy szénatomot tartalmazhatnak. Ezek az alkoholok molekulánként előnyösen legfeljebb 12, még előnyösebben legfeljebb 9 szénatomot tartalmaznak. A hasznos alkoholok sajátos példáiként említhető az izopropanol, szek-butanol, terc-butilalkohol, 2-metil-2-pentanol, 3-metil-2-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-metil-hexanol, 2-etil-2-hexanol, 3-etil-2-hexanol és hasonlók, valamint azok elegyei.

Különösen hasznosak a terciér alkoholok, ezek közül is kitűnik a terc-butilalkohol.

A leírásban használt "megfelelő primer alkohol" kifejezés olyan lineáris primer alkoholra vonatkozik, amelynek molekulájában ugyanolyan számú szénatom van, mint a találmány értelmében a reakció céljából végzett érintkeztetés során alkalmazott szekunder vagy terciér alkoholban.

A találmány szerinti eljárást lefolytathatjuk úgy, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó redukált fémkomponens oxidálásához megfelelő mennyiségű oxidáló komponenszt alkalmazunk, és így az oxidációt elősegítő fémkomponenssé oxidáljuk azt. A redukált fémkomponens oxidálása redukált állapotú oxidáló komponenszt eredményez, amelyet az érintkeztetés viszonyai között előnyösen például molekuláris oxigénnel oxidáló komponenssé oxidálunk. Ez a redukció/oxidáció ciklus (vagy redox körfolyamat) nagyon kényelmes és hatékony módszert nyújt ahhoz, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó fémkomponenszt aktív oxi-

dációs állapotban tartsuk, és ezáltal meghosszabbítsuk a fémkomponens hatásosságának élettartamát. Az alkalmazott oxidáló komponens mennyisége széles határok között változhat, például az oxidáló komponens és a fémkomponens anyagi minőségétől függően. Ügyelni kell arra, hogy az oxidáló komponens ne alkalmazzuk feleslegben, azaz olyan mennyiségben, amely a kívánt aldehidtől eltérő oxidált vegyületeket eredményezne. Annak meghatározására, hogy egy adott oxidáló komponensnek milyen mennyisége van feleslegben, kísérletsorozatot végezhetünk az adott oxidáló komponens különböző koncentrációját alkalmazva. Számos esetben a fémkomponens egy mmol mennyiségére vonatkoztatva előnyösen 0,1 - 100 mmol, még előnyösebben 2 - 10 mmol oxidáló komponens alkalmazunk. Előnyös, ha az oxidáló komponens oldódik a reakcióelegyben az érintkeztetés körülményei között.

A találmány szerinti eljárásban oxidáló komponensként alkalmazhatunk a reakciókörülmények között redox aktivitású fémkomponens, azaz olyan fémet, amely az érintkeztetés körülményei között lehet mind redukált, mind oxidált állapotú vagy redox körfolyamatban tartható. Bármilyen alkalmas redox aktivitású fémkomponens alkalmazhatunk.

Az ilyen fémkomponensek előnyösen rezes, vasas, kobaltos, krómos, molibdénos, volfrámos, vanádiumos, bizmutos, mangános és/vagy azok keverékeit tartalmazzák. Különösen hasznos ezen fémek közül a réz.

A találmány szerinti eljárás szempontjából eljárhatunk úgy is, hogy az érintkeztetést a vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű rézkomponens jelenlétében végezzük. Ez a rézkompo-

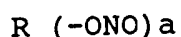
nens, amelyet kétvegyértékű rézkomponensként, egyvegyértékű rézkomponensként vagy ezek keverékeiként juttathatunk be a reakció- vagy kontaktzónába, oxidálhatja a redukált fémkomponenst a vegyület oxidálását elősegítő, a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet tartalmazó fémkomponenssé.

A redox aktivitású fémet vagy fémeket bármilyen alkalmas alakban, így elemi fémként, vegyületként és/vagy komplexként bejuttathatjuk a reakcióelegybe vagy azok bármilyen alkalmas alakban részt vehetnek a reakció céljából végzett érintkeztetésben. A hasznos redox aktivitású fémkomponensekre vagy ilyen redox aktivitású fémkomponenseket szolgáltató forrásokra példaként említhetők a halogenidek, oxidok, szulfátok, foszfátok, szulfonátok, karbonátok, karboxilátok, ilyen fémek redox aktivitású komplexei és hasonlók, valamint azok keverékei. A halogenidek és különösen a kloridok nagyon hasznos redox aktivitású fémkomponensek.

Az oxidáló komponens tartalmazhat egy vagy több polioxoaniont, amely molekuláris oxigén jelenlétében a reakció viszonyai között képes oxidálni a redukált fémkomponenst. Anélkül, hogy a találmányt bármilyen hatásmechanizmusra korlátozni kívánnánk, úgy véljük, hogy a hasznos polioxoanionok a redukált fémkomponenst hasonló módon oxidálják, mint ahogy a redox aktivitású fémkomponensek oxidáló komponensként hatnak. Alkalmas polioxoanionokra példák többek között: $K_9PMO_6V_6O_{40}$, $H_3PMO_6W_6O_{40}$ és hasonlók, valamint ezek keverékei.

Az oxidáló komponens tartalmazhat egy vagy több szerves komponenst, így az érintkeztetés körülményei között redox aktivitású komponenseket. Különösen hasznosak azok a szerves

komponensek, amelyek legalább egy, az érintkeztetés körülményei között redukálható nitritcsoportot, azaz -ONO csoportot tartalmaznak. Különösen hasznos szerves nitritek az (I) általános képletű vegyületek és azok keverékei,



(I)

ahol a képletben

R jelentése adott esetben helyettesített szénhidrogéncsoport, előnyösen 1-10 szénatomot tartalmazó szénhidrogéncsoport, és

a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám, előnyösen 1.

R csoport helyén bármilyen alkalmas szénhidrogén vagy helyettesített szénhidrogéncsoport állhat, feltéve, hogy a szerves nitrit az előbbieken leírt módon hat, és nem zavarja a találmány szerinti oxidációt vagy a bruttó folyamatot. Az R csoport tartalmazhat egy vagy több helyettesítőt, így egy vagy több, az előzőekben a helyettesítő csoportok tárgyalása során említett elemet. Az R csoportot előnyösen úgy választjuk meg, hogy az érintkeztetés körülményei között lényegében ne oxidálódjon. A különösen hasznos szerves nitrit-komponensek azokat a vegyületeket foglalják magukban, amelyekben R helyén alkilcsoport, így metilcsoport, etilcsoport, propilcsoport, butilcsoport, hexilcsoport, oktilcsoport, decilcsoport vagy hasonló áll. Különösen hasznos szerves nitrit-komponens a terc-butil-nitrit, $(CH_3)_3C-ONO$.

A fenti szerves nitrit-komponensek előnyösen jelen lehetnek a reakció céljából végzett érintkeztetés során a ve-

gyület oxidációját elősegítő mennyiségben még egy másik hatékony oxidáló komponens jelenlétében is. Ezek a szerves nitrit-komponens(ek) a reakció céljából végzett érintkeztetés során előnyösen olyan mennyiségben van(nak) jelen, amely megnöveli a kívánt aldehid és/vagy a megfelelő keton kitermelését hasonló reakciókörülmények között, azonban ilyen szerves nitrit-komponens(ek) nélkül lefolytatott reakcióhoz viszonyítva. A szerves nitrit-komponensek kedvező vagy kitermelést növelő mennyisége megegyezhet az előzőekben leírt, oxidáló komponensként alkalmazott nitrit-komponensek mennyiségével. A szerves nitrit-komponensek a reakció céljából végzett érintkeztetés során szerepelhetnek mind oxidáló komponensként, mind az oxidációt elősegítő komponensként. A szerves nitrit-komponensek nagyon hasznosak rézkomponenssel történő együttes használat esetén, különösen akkor, ha a rézkomponens legalább részében a réz egyvegyértékű alakban van jelen.

A találmány szerinti eljárás során az érintkeztetést lefolytathatjuk olyan mennyiségű egyvegyértékű réz jelenlétében, amely növeli az oxidációból származó megfelelő aldehid és a megfelelő keton kitermelését. Egyvegyértékű réz jelenléte különösen a vegyület és a molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor csökkentheti vagy akár ki is küszöbölheti azt a hosszú indukciós periódust, amely gyakran tapasztalható, ha a réz kétvegyértékű alakban van jelen. Ezért - bár a kétvegyértékű réz hasznos a redukált fémkomponens aktív fémkomponenssé oxidálása szempontjából - az egyvegyértékű réz fokozza kívánt aldehid termék kitermelését. Ezen jellegzetesség előnyeinek kihasználása céljából a vegyü-

let és a molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor jelen lévő réznek előnyösen nagyobb hányada, még előnyösebben teljes mennyisége egyvegyértékű alakban van jelen.

Az egyvegyértékű réz az érintkeztetés során bármilyen alkalmas alakban jelen lehet, így redox aktivitású fém-oxidáló komponens forrásaként vagy prekursoraként. Előnyösek a halogénidek, míg a réz(I)-klorid (CuCl) különösen előnyös. A vegyület és molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor jelen lévő egyvegyértékű réz mennyisége 1 mmol fémkomponensre vonatkoztatva 0,1 - 100 mmol, még előnyösebben 2 - 10 mmol.

A találmány szerinti eljárás egy másik változatában az érintkeztetést legalább annak kezdetén kétvegyértékű rézkomponens és legalább egy, egyvegyértékű rezet biztosító komponens jelenlétében végezzük, ahol az egyvegyértékű rezet biztosító komponenst megfelelő mennyiségben alkalmazzuk ahhoz, hogy az

- a) a kétvegyértékű réz legalább egy részét (kémiaailag) egyvegyértékűvé redukálja és/vagy
- b) az érintkeztetés körülményei között az egyvegyértékű réz kétvegyértékűvé oxidálását meggátolja.

Ez az egyvegyértékű rezet biztosító komponens előnyösen mentes az érintkeztetés során használt fémkomponenstől, bár ha a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém kezdetben (a vegyület és molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor) 0 oxidációfokú állapotban van jelen, ez a 0 oxidációfokú fémkomponens alkothatja az egy-

vegyértékű rezet biztosító komponens legalább egy részét. Az egyvegyértékű rezet biztosító komponensek közül hasznosak a bázikus komponensek, a rezet redukáló komponensek és azok keverékei. Az egyvegyértékű rezet biztosító komponens(ek)e)t úgy kell megválasztani, hogy a bruttó oxidációs folyamatra vagy az előállítandó termék(ek)re ne hasson (hassanak) hátrányosan.

Egyvegyértékű rezet biztosító komponensekként használható bázikus komponensek lehetnek többek között alkálifém-hidroxidok és bázikus sók, így lítium-hidroxid, nátrium-hidroxid, nátrium-acetát, kálium-hidroxid és hasonló; alkáliföldfém-hidroxidok és bázikus sók, így magnézium-hidroxid, magnézium-acetát, kalcium-hidroxid és hasonló; aminok, így trietil-amin és hasonló; egyéb bázikus komponensek és hasonló, valamint azok keverékei. Egyvegyértékű rezet biztosító komponensekként alkalmazható rezet redukáló komponensek többek között lehetnek elemi állapotú fémek, így lítium, nátrium, palládium, ezüst, higany és hasonló, fém-hidridek, így LiAlH_4 , NaH , NaBH_4 , CaH_4 és hasonló; szerves redukálószer, így 2,6-di-terc-butyl-p-krezol és hasonló, egyéb redukálószer és hasonló.

Az egyvegyértékű rezet biztosító komponens az érintkezés kezdetén előnyösen olyan mennyiségben van jelen, amely biztosítja azt, hogy a jelen lévő összes réz legalább 5%-a egyvegyértékűvé váljon, vagy az maradjon.

Az érintkezést előnyösen legalább egy halogenid-komponens olyan mennyiségének jelenlétében végezzük, amely fokozza az oxidáció sebességét és/vagy az oxidálás aldehid-szelektivitását. Ez a halogenid-komponens még előnyösebben

klorid-komponens vagy azok keveréke. Hasznos halogenid-komponensek lehetnek többek között alkálifém-halogenidek, így nátrium-klorid, lítium-klorid, cézium-klorid, és hasonló; alkáliföldfém-halogenidek, így magnézium-klorid, kalcium-klorid és hasonló, kvaterner ammónium-halogenidek, így molekulánként 4 - 40 szénatomot tartalmazó tetraalkil-ammónium-kloridok, például a metil-trioktil-ammónium-klorid és azok keverékei. A halogenid komponens(ek) az érintkeztetés körülményei között előnyösen oldható(k) a reakcióelegyben használt alkoholban.

A halogenid-komponens(ek) a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponens egy mmol mennyiségére vonatkoztatva előnyösen 0,1 - 100 mmol, még előnyösebben 2 - 10 mmol mennyiségben van(nak) jelen.

Gyakran fontos, hogy az oxidálandó vegyület izomerizálásának gátlásával kapjuk a kívánt aldehid terméket, azaz anélkül, hogy nem terminális olefinkötést tartalmazó vegyületet kapnánk. A találmány értelmében ezért eljárhatunk úgy is, hogy az érintkeztetést a reakciókörülmények között a vegyület izomerizálását gátló komponensnek az izomerizálás gátlásához megfelelő mennyisége jelenlétében végezzük, ahol az izomerizálás gátlását a gátló komponens távollétében lefolytatott reakció viszonyaihoz hasonlítjuk. A gátló komponens mennyisége függ többek között a gátló komponens és az alkalmazott oxidálandó vegyület anyagi minőségétől. A gátló komponens gyakran 0,1 - 100 mmol vagy azt meghaladó mennyiségben, előnyösen 2 - 10 mmol mennyiségben van jelen a fémkomponens egy mmol mennyiségére vonatkoztatva. Kétvegyértékű rézkomponens, így

az oxidálás céljából használatos komponens különösen hasznos gátló komponens.

További hatás(ok) elérése érdekében az érintkeztetést végezhetjük víz jelenlétében vagy víz kizárásával. Az érintkeztetést megfelelő mennyiségű víz jelenlétében végezve növelhetjük az oxidáció sebességét és/vagy az érintkeztetés körülményei között gátolhatjuk az oxidálandó vegyület izomerizálását. Ezen hatás(ok) elérése érdekében az érintkeztetést egy mol fémkomponensre számítva előnyösen 0,1 - 40 mol víz jelenlétében végezzük. Az érintkeztetést végezhetjük víz kizárása mellett is. Az eljárásnak ezen változata vizsgálataink szerint növeli a kívánt aldehidre vonatkozó szelektivitást.

A találmány értelmében az érintkeztetést végezhetjük olyan nitril-komponens jelenlétében, amely az érintkeztetés körülményei között előnyösen nem oxidálható. Ha a fémkomponens komplex vegyület alakjában van jelen, akkor a nitril-komponens legalább egy része a fémkomponens ligandumát képezheti. Bár a nitril-komponens(ek) tartalmazhat(nak) elektronszívó és/vagy elektrondonor szubsztituenseket, előnyösek az elektronszívó szubsztituensek, minthogy ezek a nitril-komponensek kedvezőek az oxidált termékek nagyobb kitermelése, azaz az oxidációsebesség növelése szempontjából. Az alkalmazandó nitril-komponensnek és alkalmazandó mennyiségének kiválasztása során gondosan kell eljárunk. Bizonyos nitrilek az oxidációs reakció szempontjából méregnek bizonyultak, míg bizonyos nitrilek viszonylag magas koncentráció esetén növelhetik az oxidáció bruttó kitermelését, azonban kedvezőtlenül csökkentik az aldehid : keton arányt. Bármely adott nitrilnek és koncentráció-

jának a találmány szerinti eljárásra gyakorolt hatását könnyen meghatározhatjuk olyan kísérletsorozattal, amelyben a kérdéses nitril koncentrációját változtatjuk.

Az alkalmazott nitril-komponens mennyisége függ többek között a nitril, a fémkomponens és/vagy az alkalmazott oxidálható vegyület anyagi minőségétől. A nitril-komponens mennyisége a fémkomponens egy moljára számítva lehet 0,1 mol és 10 mol között, de lehet ennél kevesebb vagy több is. A jelen lévő fémkomponens moljaira számítva moláris feleslegben lévő $-C=N$ csoportokat alkalmazhatunk.

A találmány értelmében számos nitril alkalmazható. Hasznos nitril-komponensek többek között a 4-nitro-benzonitril, 5-oxo-hexán-nitril, pentafluor-benzonitril, izofozon-nitril, pivalonitril, benzonitril, 4-fluor-benzonitril, fluor-acetonitril, acetonitril, izobutironitril, 2,5-dimetil-benzonitril, poliakrilnitril, 2,6-difluor-benzonitril, p-nitro-benzonitril és ezek keverékei. Különösen hasznos nitrilek az acetonitril, benzonitril, p-nitro-benzonitril, 5-oxo-hexán-nitril és azok keverékei. A leginkább hasznos nitrilvegyületek a p-nitro-benzonitril, 5-oxo-hexán-nitril és ezek keverékei.

Az érintkeztetés során alkalmazott molekuláris oxigén nyomása lehet az atmoszférikus nyomástól 1,39 MPa-ig terjedő tartományban, de lehet annál kisebb vagy nagyobb, előnyösen 138,8 kPa és 1,04 MPa között.

Az érintkeztetés hőmérsékletét változtathatjuk, feltéve, hogy legalább egy aldehid képződik. A hőmérséklet növekedésének hatására nő a reakciósebesség. A hőmérséklet nö-

velése azonban fordított hatást gyakorolhat a szelektivitásra. A hőmérsékletet ezért úgy választjuk meg, hogy mind a reakciósebesség, mind a szelektivitás elfogadható értékű legyen, az ehhez tartozó hőmérséklet $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ között, előnyösebben $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ között van.

A reakcióhoz az érintkeztetést bármilyen alkalmas módon, így szakaszosan, fél-folyamatosan vagy folyamatosan végezhetjük. Az oxidálandó vegyületet bevezethetjük a fémkomponenst tartalmazó reakcióelegybe 10 perctől 5 óráig terjedő vagy akár még hosszabb időtartam alatt, miközben fenn tartjuk a reakciókörülményeket. Megállapítottuk, hogy ez a "lassú adagolás" növeli az aldehid kitermelését a komponenseknek az érintkeztetési időtartam kezdetekor elvégzett szakaszos adagolásához képest.

Az érintkeztetést a kívánt reakció, az aldehid-képződés eléréséhez elegendően hosszú időtartamig végezzük. Az érintkeztetés időtartama lehet az 1 perctől 10 óráig terjedő tartományban, de ennél akár rövidebb vagy hosszabb is lehet.

A reakció befejeződése után az aldehid terméket kinyerjük a reakcióelegyből (a termékek elegyéből) ehhez szokásos termék-kinyerési eljárásokat, így desztillációt, extrakciót, szűrést és hasonlókat alkalmazunk. Az aldehid terméktől elválasztott egy vagy több komponenst újra feldolgozhatjuk, és/vagy további aldehid előállítására visszavezethetjük az érintkeztetési zónába.

A következőkben a találmányt nem korlátozó jellegű példákkal szemléltetjük.

Egyéb utalás hiányában a környezeti nyomást meghaladó

nyomású molekuláris oxigénnel (O_2) az oxidációs reakciókat úgy végezzük el, hogy az olefin szubsztrát kivételével valamennyi komponenst egy keverőruddal ellátott Fischer Porter csőbe vezetjük be. A csövet válaszfallal lezárjuk, és az elegyet 1 óra időtartamon keresztül szobahőmérsékleten keverjük. Ezután hozzáadjuk az olefin szubsztrátot, és gázkromatográfiás vizsgálathoz kezdeti mintát veszünk. A csövet Fischer Porter típusú elosztóhoz csatlakoztatjuk, három cikluson keresztül oxigénnel átfúvatjuk, ahol a ciklus 555 kPa nyomásig oxigénnel való megtöltést, majd lefúvatást jelent, majd a kívánt hőmérsékletre beállított olajfürdőbe helyezzük. Alkalmanként mintát veszünk a gázkromatográfiás elemzéshez.

1. példa

A következő reakcióelegyet 60 °C hőmérsékleten 278 kPa nyomású molekuláris oxigén hatásának tesszük ki:

0,25 mmol $(CH_3CN)_2PdCl_2$

0,51 mmol CuCl

1,0 mmol $CuCl_2$

0,49 mmol LiCl

7,1 mmol 1-oktén

5 ml terc-butilalkohol

3-órás reakcióidő után a következő eredményeket kapjuk:

oktán-aldehid kitermelése (1)	12%
2-oktanon kitermelése(1)	26%
oktán-aldehid szelektivitás(2)	31%
ciklusszám(3)	10,8.

(1) a beadagolt 1-oktén mennyiségére számítva

(2) $\left[\frac{\text{mol oktán-aldehid}}{\text{mol oktán-aldehid} + \text{mol okta- non}} \right] \times 100$

(3) $\frac{(\text{mol oktán-aldehid} + \text{mol oktanon})}{\text{mol Pd.}}$

2. példa

A következő reakcióelegyet 60 °C hőmérsékleten 278 kPa nyomású molekuláris oxigén hatásának tesszük ki:

0,25 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$

1,5 mmol CuCl_2

0,5 mmol LiOH

7,2 mmol 1-oktén

5 ml terc-butilalkohol

3-órás reakcióidő után a következő eredményeket kapjuk:

oktán-aldehid kitermelése (1) 14%

2-oktanon kitermelése(1) 39%

oktán-aldehid szelektivitás(2) 27%

ciklusszám(3) 15.

(1) a beadagolt 1-oktén mennyiségére számítva

(2) $\left[\frac{\text{mol oktán-aldehid}}{\text{mol oktán-aldehid} + \text{mol okta- non}} \right] \cdot 100$

(3) $\frac{(\text{mol oktán-aldehid} + \text{mol oktanon})}{\text{mol Pd.}}$

Az 1. és 2. példában kapott eredmények ellentmondásban vannak a 4 661 642 számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetett eredményekkel, amelyek 1-dekén terc-butilalkoholban $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdClNO}_2$ - CuCl_2 rendszer alkalmazásával végzett oxidálására vonatkoznak. Az idézett szabadalmi leírásban közölt eredmények jelzik, hogy 1,1 óra reakcióidő után az 1-dekén 60:40 (mol)arányú aldehid:keton keverékké oxidálódott,

jóllehet ez az arány 2,1 óra reakcióidő után 18:82 értékre csökkent. A katalizátor hatástalanná válásáig elért ciklusok száma csak 7. Ezért az 1. és 2. példában szemléltetett találmány megnövekedett brutto szelektivitást és aldehid-kitermelést, valamint nagyobb ciklusszámot biztosít, NO₂ ligandumokat tartalmazó palládium-katalizátor használatához viszonyítva.

Ezenkívül a 2. példa szemlélteti, hogy kedvező egy bázikus komponens, így LiOH beiktatása a folyamatba, amely komponens gátolja az egyvegyértékű réz oxidálását. Ezért az oxidálandó vegyület molekuláris oxigén és a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémkomponens érintkeztetésének kezdetekor egyvegyértékű réz jelenléte és/vagy kétvegyértékű réz és a reakciókörülmények között az egyvegyértékű réz oxidációját gátló komponens jelenléte hasznos, amennyiben az egyvegyértékű réz csökkenti vagy akár meg is szünteti az indukciós periódust és/vagy növeli a kívánt aldehid termék kitermelését.

3-8. példa

1-Oktén oxidálására 6 kísérletből álló sorozatot folytattunk 60 °C hőmérsékleten. Mindegyik kísérletben a molekuláris oxigén nyomása 555 kPa. Palládiumtartalmú anyagként (CH₃CN)₂PdCl₂-t alkalmazunk, és a kísérleteket 5 ml terc-butilalkoholban végezzük.

Ezen reakciók, valamint az 1. és 2. példa eredményeit a következő táblázatban foglaljuk össze.

Pélida	mmol			LiCl	5 óra reakcióidő után	
	1-oktén	Pd	CuCl ₂		CuCl	ciklusszám ¹ % aldehid ²
3	6,2	0,26	2,0	-	-	0,17 41
4	7,5	0,26	2,0	-	0,52	6,5 25
5	7,0	0,26	2,0	-	-	15,4 15
6	6,2	0,26	2,0	-	-	8,8 26
7	7,2	0,26	2,0	0,53	0,52	21,0 16
8	5,9	0,26	1,0	0,54	0,51	21,1 16(6)
1	7,1	0,25	1,0	0,49	0,51	10,8(6) 31(6)
2	7,2	0,25	1,5	-	-	15,0(6) 27(6)

- (1) (mol oktán-aldehid + mol oktanon)/mol Pd
- (2) [mol oktán-aldehid/(mol oktán-aldehid + mol oktanon)] x 100
- (3) 0,5 ml CH₃CN adagolással
- (4) 0,2 mmol NaBH₄ adagolással
- (5) 1,0 mmol 2,6-di-terc-butil-p-krezol adagolással
- (6) 3 óra reakcióidő után
- (7) 0,5 mmol LiOH adagolással

00000

Ezek az eredmények jelzik, hogy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ és CuCl viszonylag egyszerű kombinációja terc-butilalkoholban az 1-oktént aldehid és keton elegyév oxidálja, azonban a reakciósebesség a hosszú (a 3. példában több, mint 5 órás) indukciós periódus következtében nagyon lassú. CuCl adagolása (4. példa) kiküszöböli ezt az indukciós periódust. Ezenkívül egyvegyértékű rezet biztosító komponens, így NaBH_4 (5. példa), 2,6-di-terc-butil-p-krezol (6. példa), vagy LiOH (2. példa) adagolása szintén csökkenti vagy kiküszöböli az indukciós periódust és növeli a brutto aldehid-kitermelést (a ciklus-számot). Bár az egyvegyértékű réz hasznos, alkálifém-halogenidek, így NaCl (5. példa) és LiCl (1., 2., 7. és 8. példa) szintén hasznosnak bizonyulnak.

9. példa

1-oktént oxidálunk 5 ml terc-butilalkoholban 60 °C hőmérsékleten és 278 kPa molekuláris oxigén nyomáson. A reakcióelegyben 0,25 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ és 2,0 mmol CuCl_2 van jelen. A reakcióelegy CuCl -t nem tartalmaz. Ezen vizsgálatok eredményeit az 1. példa megfelelő eredményeivel együtt a következő táblázat tünteti fel.

Ciklusszám⁽¹⁾

<u>Reakcióidő, óra</u>	<u>9. példa</u>	<u>1. példa</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) (mol oktán-aldehid + mol oktanon)/mol Pd.

Aldehid-szelektivitás⁽²⁾

<u>Reakcióidő, óra</u>	<u>9. példa</u>	<u>1. példa</u>
0,5	57	30
1,0	48	34
1,5	39	33
2,0	35	32
2,5	31	31
3,0	28	31

(2) [mol oktán-aldehid/(mol oktán-aldehid + mol okta-
non)] x 100

A ciklusszámnak a 9. és az 1. példa között fennálló különbsége jelzi az indukciós periódust a 9. példában (CuCl nélkül), míg az hiányzik az első példában (CuCl jelenlétében). Az aldehid-szelektivitás sokkal állandóbb CuCl jelenlétében (1. példa), mint CuCl nélkül (9. példa).

10. és 11. példa

Az 1. példát kétszer megismételjük azzal a különbség-

gel, hogy 1-oktén helyett propilént (10. példa) és 1-butént (11. példa) használunk, és a molekuláris oxigén nyomása 555 kPa. Az aldehid %-ban kifejezett tartalma mindegyik esetben hasonló az 1-oktén esetén kapott értékhez (3 óra reakcióidő után 16%), bár időben valamelyest csökken.

12. példa

Az 1. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy allil-alkoholt alkalmazunk 1-oktén helyett, és a molekuláris oxigén nyomása 555 kPa. 1 órán belül a reakció teljesen végbemegy. A két fő termék 3-butoxi-propion-aldehid és terc-butoxi-aceton 1:2 molarányban. Úgy tűnik, hogy a terc-butyl-alkohol hidroxilcsoporttal történő kicserélődése nagyon gyorsan végbemegy, amit a kapott 3-butoxi-allil-éter oxigénezése követ.

13. példa

A 12. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy allil-alkohol helyett allil-acetátot alkalmazunk. A reakció 3 óra alatt teljesen lejátsszódik. A fő termékek: 3-acetoxi-propion-aldehid és acetoxi-aceton 4:1 molarányban. Az aldehid képződési sebessége a reakció során jó közelítéssel állandó marad, ami csekély mértékű aldehid-bomlásra utal. Egyéb termékként 3-terc-butoxi-propion-aldehid, terc-butoxi-aceton és 2(vagy 3)-terc-butoxi-propil-(vagy propenil)-acetát keletkezik.

14. példa

A 13. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy CuCl_2 -t nem alkalmazunk. Az (acetátot és terc-butoxi-étereket tartalmazó) allil-acetátból 55%-os szelektivitással képződik

aldehid, ennek során jóval kevesebb 3-butoxi-éter képződik, mind a 13. példában. Ezenkívül az acetoxi-propion-aldehid kitermelése a reakció során nem csökken olyan gyorsan, mint a 13. példában. Terc-butoxi-propil(vagy propenil)-acetát termék kis mennyiségben keletkezik. Bizonyos mennyiségben keletkezik 3-terc-butoxi-akrolein.

15. példa

A 14. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy alkil-acetát helyett akroleint alkalmazunk. A kapott termékek: 3-terc-butoxi-akrolein és malonaldehid.

16-18. példák

Három reakcióelegyből álló sorozatot 50 °C hőmérsékleten 278 kPa nyomású molekuláris oxigén hatásának teszünk ki 1 óra időtartamig. A reakcióelegyek összetétele a következő:

0,25 mmol $(CH_3CN)_2PdCl_2$
 0,50 mmol CuCl
 10,0 mmol allil-acetát
 5 ml alkohol az alábbiak szerint.

A reakciók során a következő eredményeket kapjuk:

Példa	Alkohol	% Konverzió	% Aldehid-szelektivitás(1)	% Aldehid + keton kitermelés
16 Össze- hason- lító	n-butanol	97	26	20
17	szek-butanol	82	49	28
18	terc-butanol	89	86	54
(1) $[\text{mol aldehid} / (\text{mol aldehid} + \text{mol keton})] \times 100$				
(2) acetoxi-aceton + 3-acetoxi-propion-aldehid				

Ezek az eredmények jelzik, hogy az aldehid-szelektivi-

tás szek-butanol és különösen terc-butanol esetén függ az oldószer megválasztásától, utóbbiak nagyobb aldehid-szelektivitást biztosítanak, mint a megfelelő primer alkohol, az n-butanol. Szignifikáns ketál/acetál termékek képződnek n-butanol alkalmazása esetén is (16. példa), ennek során az acetoxi-csoport jelentős mértékben cserélődik ki butoxi-csoportra. Hasonló eredményeket kapunk szek-butanol esetén (17. példa), bár jelentősen kevesebb ketál/acetál termék, valamint a későbbiek során ketonná és aldehidekké bomló vegyület képződik. Ezenkívül a 17. példában az acetoxi-csoport kisebb mértékben cserélődik ki butoxi-csoportra, mint a 16. példában. A 18. példában ketál-acetál termékeket nem figyelhetünk meg, és az acetoxi-csoport nagyon csekély mértékben cserélődik ki terc-butoxi-csoportra. Az aldehid és keton együttes kitermelése lényegesen növekszik szek-butanol, és különösen terc-butanol alkalmazása esetén az n-butanol használatával kapott kitermeléshez viszonyítva.

19. példa

Az 1. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy egy molekvivalens palládiumra számítva 22 molekvivalens vizet alkalmazunk. Az oxidáció kezdeti sebessége 1,9-szeresére nő. A ketonképződés kezdeti sebessége 3,1-szeresére, míg az aldehidképződés sebessége 1,6-szorosára nő. Az aldehid-szelektivitás végső értéke 3 óra reakcióidő után víz nélkül 31%, és víz jelenlétében 19%.

Ezért a kívánt eredménytől függően az eljárást előnyösen lefolytathatjuk vízmentes körülmények között, illetve csekély vagy korlátozott koncentrációjú víz jelenlétében. Ha

az olefin szubsztrát a reakció körülményei között hajlamos az izomerizálásra, víz jelenléte hatékonyan gátolhatja az izomerizálást.

20. és 21. példa

Az 1. példát ismételjük meg kétszer, ennek során a molekuláris oxigén nyomása az egyik alkalommal 139 kPa és a másik alkalommal 555 kPa.

139 kPa és 278 kPa között a 2-oktanon képződési sebessége csekély mértékben függ az oxigén nyomásától, 555 kPa nyomásnál azonban ez a sebesség jelentősen megnő. Az oktán-aldehid képződési sebességének az oxigénnyomástól való függése azonban 0,7-rendűnek tűnik. Mindkét reakció függése az 1-oktén koncentrációjától 0-rendűnek tűnik, ami különösen figyelemre méltó 555 kPa molekuláris oxigén nyomáson.

22-28. példa

A 14. példát ismételjük meg néhányszor azzal a különbséggel, hogy a lítium-kloridot minden alkalommal különböző anyaggal helyettesítjük az alábbiak szerint.

3-órás reakcióidő után ezek a vizsgálatok a következő eredményekhez vezetnek (feltüntetjük továbbá a 14. példa eredményeit is):

Példa	Só	% Konverzió	% Aldehyd(1)	X Terc-bu- toxi-éter(1)	% Terc-bu- toxi-akro- leín(1)
14	LiCl	92	55	2,9	26
22	LiBr	81	51	1,0	22
23	LiI	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	kvater- ner-klo- rid(2)	98	76	0	0

(1) % aldehyd jelentése: [(kapott 3-acetoxi- és 3-terc-butoxi-
-propanal molokban)/(kapott 3-acetoxi- és 3-terc-butoxi-
-propanol + kapott acetoxi- és terc-butoxi-aceton molok-
ban)] x 100;

% terc-butoxi-éter jelentése: [(kapott 3-terc-butoxi-pro-
panal és terc-butoxi-aceton molokban)/kapott 3-terc-bu-
toxi-propanal és terc-butoxi-aceton + a kapott megfelelő
acetátok molokban)] x 100;

% terc-butoxi-akrolein jelentése: [kapott terc-butoxi-
-akrolein molokban/(terc-butoxi-akrolein + a kapott egyéb
azonosított termékek molokban)] x 100.

(2) metil-trioktil-ammónium-klorid.

Lítium-bromid adagolása csökkenti a reakciósebességet,
de egyébként a lítium-kloridhoz hasonló szelektivitást ered-
ményez. Lítium-jodid adagolása teljesen megszünteti a reakciót.

Nátrium-klorid biztosítja a legnagyobb aktivitást, az aldehid-képződés szempontjából szelektivebb, és kevesebb terc-butoxi-éter, valamint terc-butoxi-akrolein képződésével jár. Kálium- és cézium-klorid a lítium-kloridhoz viszonyítva kisebb reakciósebességet biztosít, továbbá több terc-butoxi-étert termel, viszont aldehid-szelektivitásuk nagyobb. A magnézium-klorid különösen aktív, azonban nagy mennyiségű terc-butoxi-éter képződésével jár. A metil-trioktil-ammónium-klorid kitűnő segédső, minthogy lényegében terc-butoxi-étereket vagy terc-butoxi-akroleint nem termel, viszont aldehid-szelektivitása nagy.

29. példa

Szubsztrátként allil-acetátot alkalmazva az oxidációs reakciót a következő módon folytatjuk le. 0,25 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, 0,5 mmol CuCl, 0,5 mmol NaCl és 5 ml terc-butil-alkohol elegyét szobahőmérsékleten 1 óra időtartamon keresztül keverve előkezeljük. Ekkor 10 mmol allil-acetátot adagolunk, és az egyesített elegyet molekuláris oxigén alatt melegítjük. A reakciókörülmények adatai: 60 °C hőmérséklet, 3 óra időtartam, 278 kPa nyomású molekuláris oxigén. Ezen vizsgálat eredményeit az I. összefoglaló táblázat foglalja össze.

30-41. példa

A 29. példát 12 alkalommal ismételjük meg az alább feltüntetett változtatásokkal. Ezen vizsgálatok eredményeit az I. összefoglaló táblázat tartalmazza.

A 30. példában az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 4 ekvivalens terc-butil-nitritet tartalmaz.

A 31. példában az elegy egy ekvivalens palládiumra vo-

natkoztatva 40 ekvivalens terc-butyl-nitritet tartalmaz.

A 32. példában az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 4 ekvivalens terc-butyl-nitritet tartalmaz, és nem tartalmaz CuCl-t.

A 33. példában az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 40 ekvivalens terc-butyl-nitritet tartalmaz, és nem tartalmaz CuCl-t.

A 34. példában az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 4 ekvivalens terc-butyl-nitritet tartalmaz, és nem tartalmaz CuCl-t és NaCl-t.

A 35. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ helyett $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -t alkalmazunk.

A 36. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ helyett $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -t alkalmazunk.

A 37. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ helyett $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -t (palládium-acetil-acetonátot) alkalmazunk.

A 38. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy terc-butyl-nitrit helyett nátrium-nitritet alkalmazunk.

A 39. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 4 ekvivalens terc-butyl-nitritet, 5 n mol CuCl-t tartalmaz, valamint $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ helyett szénrészecskékre leválasztott fémes palládiumot (10% Pd szénen, 0,24 mmol Pd) alkalmazunk.

A 40. példában a 34. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy a reakciót 278 kPa nyomású nitrogén (és nem molekuláris oxigén) alatt folytatjuk le.

A 41. példában a 40. példát ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az elegy egy ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 40 ekvivalens terc-butil-nitritet tartalmaz.

I. Összefoglaló táblázat

Példa	% Kon- verzió	Aldehyd-szelektivitás		Izomer acetátok (1)	Kitermelés t% (3)	Butil-éter (4)	Ecetsav (4)	Keton+(5) aldehid
		3 óra	5 óra					
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) [mol aldehid/(mol aldehid + mol keton)] x 100
- (2) a beadagolt allil-acetát mennyiségére számítva
- (3) E- és Z-propenil-acetátok
- (4) terc-butoxi-aceton + 3-terc-butoxi-propanal
- (5) acetoxi-aceton + 3-acetoxi-propion-aldehid

Ezek az eredmények jelzik, hogy CuCl és 4 ekvivalens terc-butil-nitrit együtt (30. példa) nagyon magas keton + aldehyd kitermelést eredményez. Ez a reakció kevés ecetsavat, kevés allil-acetát izomerizálást és kevés terc-butil-étert eredményez. 40 ekvivalens terc-butil-nitrit jelenlétében (31. példa) azonban az oxidáció lassúbb, az acetoxi-propion-aldehyd jelentős bomlása kíséri. Ez a tendencia érvényesül a CuCl nélkül végzett kísérletekben is (32. és 33. példa).

Réz vagy klorid nélkül Pd(OAc)₂, Pd(O₂CCF₃)₂ vagy Pd(acac)₂ alkalmazásával jóval csekélyebb oxidációs aktivitást érünk el (35., 36. és 37. példa). Terc-butil-nitrit helyett nátrium-nitritet alkalmazva (38. példa) az aktivitás csekély. A 39. példa jelzi, hogy hordozón lévő palládium CuCl jelenlétében hasznos aktivitást biztosít. Meg kell jegyeznünk, hogy a hordozón lévő palládiummal végzett ezen kísérlet után az oldat 214 ppm tömegű palládiumot tartalmaz. A 40. és 41. példa szemlélteti, hogy molekuláris oxigén jelenléte kedvező alkalmas vagy elfogadható konverzió elérése céljából, és hogy alkil-nitritek megnövelt konverziót és megnövelt keton + aldehyd kitermelést biztosítanak.

42. példa

Szubsztrátként allil-acetátot alkalmazva a következők szerint folytatunk le oxidációs reakciót. 0,25 mmol PdCl₂, 0,5 mmol CuCl, 0,5 mmol NaCl, 42 mg víz és 1 ml terc-butil-alkohol elegyét éjszakán át levegőn keverjük, mielőtt további 4 ml terc-butil-alkoholt és 10 mmol allil-acetátot adunk hozzá. A reakciókörülmények a következők: 60 °C 3 óra időtartamon keresztül, a molekuláris oxigén nyomása 278 kPa. Ezen

vizsgálat eredményeit a II. összefoglaló táblázat tartalmazza.

43-78. példa

A 42. példát ismételjük meg számos alkalommal. Mind-
egyik ismétlésnél az elegy (egy ekvivalens vagy egy mol pallá-
diumra vonatkoztatva) a II. összefoglaló táblázatban feltün-
tetett különböző nitril-komponenseknek olyan mennyiségét tar-
talmazza, amely 4 ekvivalens vagy mol $-C=N$ csoportnak felel
meg. A 74-78. példában az elegy (egy ekvivalens palládiumra
számítva) 32 ekvivalens mennyiségű különböző nitril-komponenst
tartalmaz, amint azt a II. összefoglaló táblázat jelzi. Ezen
vizsgálatok eredményeit a II. összefoglaló táblázat tartal-
mazza.

II. Összefoglaló táblázat

Példa	Nitril-komponens	% Kon- verzió	Aldehid- sz elektio- vitas		Kitermelés t% (2)		Keton+ aldehid (5)	
			3 óra	5 óra	Izomer- acetátok (3)	Butil- éter (4)	Egysav	
42	ellenőrző, nitril nélkül	99,79%	71,98%	68,99%	0,10%	0,67%	43,72%	58,43%
43	4-nitro-benzo- nitril	100,00%	71,16%	69,35%	0,71%	0,31%	29,51%	75,08%
44	5-oxo-hexán- nitril	99,80%	70,14%	68,37%	0,51%	1,53%	22,94%	75,03%
45	pentafluorbenzo- nitril	99,70%	70,59%	68,65%	0,50%	0,67%	23,73%	69,55%
46	izofofon-nitril	100,00%	73,97%	72,03%	0,00%	3,63%	27,61%	65,50%
47	pivalonitril	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-fluor-benzo- nitril	100,00%	74,40%	71,69%	0,00%	5,64%	39,79%	61,73%
50	fluor-acetonitril	100,00%	75,03%	73,19%	0,00%	2,98%	29,21%	60,78%
51	oktil-cianid	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-acetil-benzo- nitril	100,00	67,35%	64,88%	1,62%	0,67%	29,82%	57,94%

00000

II. Összefoglaló táblázat (folytatás)

Példa	Nitril- komponens	% Kon- verzió	Aldehid-szelektivitás (1)		Kitermelés t% (2)			Keton+ aldehid (5)
			3 óra	5 óra	Izomer- acetátok (3)	Butil- éter (4)	Ecetsav aldehid	
54	izobutironitril ligandum	100,00%	72,20%	69,99%	0,00%	3,79%	35,09%	57,04%
55	2,4-dimetil- -benzonitril	100,00%	72,18	70,78	0,20	3,66	35,08	53,26
56	poliakril-nitril (10 ekv.)	99,90%	72,14%	69,17%	0,21%	5,90%	4,37%	52,03%
57	2,6-difluor- -benzonitril	100,00%	73,89%	71,07%	0,00%	6,86%	35,29%	51,67%
58	HMHN (6)	99,90%	64,73%	62,88%	0,40%	0,30%	32,86%	52,03%
59	4-metil-benzonit- ril	89,05%	62,61%	59,05%	32,45%	0,00%	18,43%	38,83%
50	4-dimetil-amino- -benzonitril	83,81%	58,04%	56,13%	32,08%	0,00%	14,01%	29,32%
59	4-metoxi-benzo- nitril	73,80%	59,34%	55,96%	40,95%	0,00%	7,97%	20,70%
60	4-dimetil-amino- -benzonitril	83,81%	58,04%	56,13%	32,08%	0,00%	14,01%	29,32%
61	4-metoxi-benzo- nitril	73,80%	59,34%	55,96%	40,95%	0,00%	7,97%	20,70%

II. Összefoglaló táblázat (folytatás)

Példa	Nitril- komponens	% Kon- verzió	Aldehyd-szelektivitás(1)	3 óra	5 óra	Izomér- acetátok	Kitermelés t ₀ (2) Butil- (3)éter	Ecetsav	Keton+ aldehid(5)
62	2,6-dimetoxi- -benzonitril	60,95%	46,72%	44,51%	33,11%	0,00%	0,00%	5,98%	12,11%
63	akrónitril	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	4,05%	0,00%
64	dimetil-amino- -acetónitril	0,00%	-	-	0,10%	-	-	0,00%	0,00%
65	3-dimetil-amino- -propionitril	0,00%	-	-	0,20%	-	-	0,00%	0,00%
66	1,2-diciano-etán	96,71%	62,17%	59,20%	18,83%	0,00%	0,00%	25,75%	45,19%
67	1,3-diciano-propán	0,00%	56,25%	53,57%	1,59%	0,00%	0,00%	0,00%	1,37%
68	1,4-diciano-bután	60,87	54,55%	52,87%	40,66%	0,00%	0,00%	7,65%	12,56%
69	1,5-diciano-pen- tán	96,97%	54,14%	49,52%	20,44%	0,47%	0,47%	33,05%	32,87%
70	1,4-diciano-benzoe tán	73,63%	54,55%	52,58%	25,85%	0,00%	0,00%	16,79%	19,69%
71	TONQ(7)	89,84%	69,65%	68,15%	4,78%	2,08%	2,08%	23,56%	47,77%

II. Összefoglaló táblázat (folytatás)

Példa komponens	Nitril- % Kon- verzió	Aldehid-szelektivitás (1) Kitermelés t% (2)					Keton+ (5) Ecetsav-aldehid
		3 óra	5 óra	Izomer- acetátok (3)	Butil- éter (4)		
72 tetraciano-etilén	85,60%	68,84%	65,62%	0,30%	13,84%	27,55%	45,63%
73 K4Fe(CN)6 3H2O	0,00%	0,00%	0,00%	10,70%	-	0,51%	0,00%
74 5-oxo-hexán- nitril	95,63%	62,92%	60,67%	4,67%	0,17%	12,88%	89,38%
75 HMHN (6)	98,67%	64,62%	62,04%	1,44%	0,28%	14,21%	83,05%
76 acetonnitril	99,80%	69,84%	67,78%	0,71%	1,43%	28,61%	69,87%
77 pentafluor-benzo- nitril	99,80%	61,13%	58,07%	6,48%	0,28%	37,66%	54,84%
78 p-nitro-benzonitril	99,08%	48,03%	42,77%	0,72%	0,48%	40,99%	32,95%

(1) [mol aldehid/(mol aldehid + mol keton)] x 100

(2) a beadagolt allil-acetát mennyiségére számítva

(3) E- és Z-propenil-acetátok

(4) terc-butoxi-aceton + 3-terc-butoxi-propanal

(5) acetoxi-aceton + 3-acetoxi-propion-aldehid

(6) HMHN = 5-hidroxi-5-metil-hexán-nitril

(7) TONQ = tetraciano-kino-dimetán

Acetonitrilnek a reakcióelegyhez történő adagolása azzal jár, hogy

- (1) csökken a fém palládium kicsapódás, és
- (2) allil-acetát esetében csökken az allil-kicserélődés mennyisége az alkohol oldószerrel.

Elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó nitrilek általában nagyobb kitermeléssel biztosítják az oxidált termékeket. Elektrondonor szubsztituenseket tartalmazó nitrilek hajlamosak az oxidációs reakció lelassítására és az összkitermelés csökkentésére. Bizonyos nitrilek méregként hatnak. Bizonyos nitril-komponensek nagyobb koncentrációk esetén növelik az összkitermelést, azonban csökkentik az aldehid:keton arányt.

79-82. példa

Négy oxidációs reakciót folytatunk le. Mindegyik esetben 0,25 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ -t, 0,5 mmol CuCl -t, 0,5 mmol NaCl -t és 5 ml terc-butilalkoholt tartalmazó elegyet készítenk.

A 79. példában az elegyet 30 perc időtartamig 60 °C hőmérsékleten keverjük, a molekuláris oxigén nyomása 278 kPa. A 80-82. példában az elegyet 1 óra időtartamig szobahőmérsékleten keverjük atmoszférikus nyomású levegő alatt. A 82. példában a $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ forrása eltér ezen anyag 79-81. példában alkalmazott forrásától. A 81. példában az elegy 0,7 tömeg% vizet tartalmaz. A 82. példában az elegy 1 ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 2 ekvivalens CH_3CN -t tartalmaz.

Mindegyik esetben az előkezelést követően 10 mmol allil-acetátot adagolunk az elegyhez, és a reakciót 3 óra időtartamig folytatjuk 60 °C hőmérsékleten 278 kPa nyomású mo-

lekuláris oxigén alatt.

Ezen vizsgálatok eredményeit a következőkben foglaljuk össze.

Példa	% Kon- verzió	Aldehyd- -szelektivitás	Kitermelés, (1) Izomer- -acetalok	t% (2) Butil- eter-(4)	Esetsv	Keton+ aldehid(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%

(1) [mol aldehid/(mol aldehid + mol keton)] x 100

(2) a beadagolt allil-acetát mennyiségére számítva

(3) E- és Z-propenil-acetátok

(4) terc-butoxi-aceton + 3-terc-butoxi-propanol

(5) acetoxi-aceton + 3-acetoxi-propion-aldehid

000000

A 80. példában végzett előkezelés szubsztrátként allil-acetátot használva a 79. példában alkalmazott előkezeléshez viszonyítva csökkent mértékű olefin izomerizálást eredményez. A 81. és a 80. példát összehasonlítva azt látjuk, hogy korlátozott mennyiségű víz jelenléte csökkenti vagy gátolja az olefin izomerizálást. A 82. és 80. példa összehasonlítása szerint acetonitril jelenléte csökkenti az ecetsav és a butil-éter kitermelését. A 82. példában alkalmazott előkezelés különbözik az 52. példában alkalmazottól, így ebben a két példában kapott eredmények eltérése azt mutatja, hogy az alkalmazott előkezelés befolyásolja egyéb eljárási paraméterek hatását, így acetonitril jelenlétének hatását.

83. és 84. példa

A 80. példát megismételjük kétszer azzal a különbséggel, hogy az elegy 0,1 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ -t, 0,7 tömeg% vizet és 1 ekvivalens palládiumra vonatkoztatva 2 ekvivalens CH_3CN -t tartalmaz. A reakciót 555 kPa nyomású molekuláris oxigén alatt folytatjuk le.

A 83. példában az allil-acetátot 2 óra időtartam alatt adagoljuk a reakciókörülmények között lévő elegyhez. A 84. példában az összes allil-acetátot egyszerre, a reakció időtartamának kezdetekor adagoljuk.

Ezen vizsgálatok eredményei a következők:

Példa	% Konverzió	Aldehyd- -szelekti- vitás(1)	Izomer-ace- tátok(3)	Kitermelés, t%(2) Butil- -éter(4)	Ecetsav	Keton+ aldehid(5)
83.	100,00 %	70,51 %	1,45 %	0,58 %	19,35 %	88,35 %
84.	94,56 %	68,49 %	29,37 %	0,00 %	45,18 %	32,50 %

(1) [mól aldehid/(mól aldehid + mól keton)] x 100

(2) a beadagolt allil-acetát mennyiségére számítva

(3) E- és Z-propenil-acetátok

(4) terc-butoxi-aceton + 3-terc-butoxi-propanol

(5) acetoxi-aceton + 3-acetoxi-propion-aldehid

33333

Ezek az eredmények jelzik, hogy az allil-acetát lassú adagolása jelentősen megnöveli a hasznos termékek kitermelését az egy adagban végzett adagoláshoz viszonyítva.

Az ismertetett példák a találmány szemléltetésére szolgálnak anélkül, hogy korlátoznák azt, és nyilvánvaló, hogy a következő igénypontok oltalmi körén belül számos változata lefolytatható.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, kezdetben NO és NO₂ ligandumoktól mentes, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, egy redukált fémkomponens oxidálásához megfelelő mennyiségű oxidáló komponens vagy az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű rézkomponens és legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk.

2. Eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű rézkomponens és legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz



képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk, amelynek során a vegyület és molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor a rézkomponensnek legalább egy részében a réz egyvegyértékű.

3. Eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, a vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű, az érintkeztetés kezdetekor legalább részben kétvegyértékű rezet tartalmazó rézkomponens, a fémkomponenstől mentes legalább egy, egyvegyértékű rezet biztosító komponens és az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő rézkomponens és legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk, ahol az egyvegyértékű rezet biztosító komponens megfelelő mennyiségben alkalmazva az érintkeztetés körülményei között

- a) a kétvegyértékű réz legalább egy részét egyvegyértékűvé redukáljuk és/vagy
- b) az egyvegyértékű réz kétvegyértékűvé oxidálását meggátoljuk.

4. Eljárás terminális olefinkötést tartalmazó vegyület megfelelő aldehiddé oxidálására, a z z a l

j e l l e m e z v e , hogy a vegyületet molekuláris oxigénnel érintkeztetjük a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó, oxidációt elősegítő mennyiségű fémkomponens, a vegyület oxidálását elősegítő mennyiségű, az érintkeztetés kezdetekor legalább részben kétvegyértékű rezet tartalmazó rézkomponens, a fémkomponenstől mentes legalább egy, egyvegyértékű rezet biztosító komponens és az olefinkötést tartalmazó vegyület oxidálását elősegítő rézkomponens és legalább egy szekunder vagy tercier alkohol és/vagy azok keverékei jelenlétében az oxidálásnak kedvező reakciókörülmények között, ahol az alkoholt vagy alkoholkeveréket a legalább egy alkohol helyett a megfelelő primer alkohol jelenlétében végzett érintkeztetés viszonyaihoz képest az oxidálás aldehid-szelektivitását növelő mennyiségben alkalmazzuk, ahol az egyvegyértékű rezet biztosító komponens megfelelő mennyiségben alkalmazva az érintkeztetés körülményei között

- a) a kétvegyértékű réz legalább egy részét egyvegyértékűvé redukáljuk és/vagy
- b) az egyvegyértékű réz kétvegyértékűvé oxidálását meggátoljuk,

amelynek során a vegyület és molekuláris oxigén fémkomponens jelenlétében végzett érintkeztetésének kezdetekor a fémkomponens legalább egy része 0-oxidációfokú.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy fémkomponensként a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém komplex vegyületét, palládiumtartalmú komponens, vagy $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ -t alkalmazunk.

6. Az 1-4. igénypont bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést nitril-komponens, így acetonitril, benzonitril, para-nitro-benzonitril, 5-oxo-hexán-nitril vagy azok keverékei jelenlétében végezzük.

7. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy rézkomponensként legalább egy réz-halogenidet alkalmazunk.

8. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy legalább egy alkoholként tercier alkoholt vagy tercier alkoholkeveréket alkalmazunk.

9. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést egy kontaktzónában végezzük, és a rézkomponens legalább egy részét egyvegyértékű réz alakjában visszük be a kontaktzónába.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a redukált komponenst oxidáló komponensként a reakciókörülmények között redox aktivitású szerves komponenst vagy a reakciókörülmények között redox aktivitású fémkomponenst alkalmazunk.

11. A 3. vagy 4. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egyvegyértékű rezet biztosító komponensként alkálifém-hidroxidot, alkáliföldfém-hidroxidot, fém-hidridet, elemi állapotú fémet, szerves rézredukáló komponenst vagy azok keverékét alkalmazzuk.

12. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést

legalább egy szerves komponens jelenlétében végezzük, amely legalább egy -ONO csoportot tartalmaz, ahol az -ONO csoport a reakciókörülmények között a vegyület oxidálását elősegítő mennyiségben redukálható.

13. A 10. vagy 12. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy szerves komponensként (I) általános képletű vegyületet, vagy azok keverékét alkalmazzuk, ahol a képletben R jelentése adott esetben helyettesített szénhidrogén-csoport, és a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám.

14. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést az oxidációból származó aldehid és a megfelelő keton kitermelésének növelése szempontjából hatásos mennyiségű egyvegyértékű réz jelenlétében végezzük.

15. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést az oxidáció sebességét és/vagy az oxidáció aldehid-szelektivitását fokozó mennyiségű halogenid komponens jelenlétében végezzük.

16. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést a reakciókörülmények között a vegyület izomerizálását gátló komponensnek az izomerizálás gátlásához megfelelő mennyisége jelenlétében végezzük.

17. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést

vízmentes körülmények között végezzük.

18. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést az oxidáció
sebességét növelő és/vagy a vegyületnek a reakciókörülmények
között lejátszódó izomerizálását gátló mennyiségű víz jelen-
létében végezzük.

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

22.
[Handwritten signature] 10.10.20

54 oldal rajz nélkül
kelt.

Aktaszámunk: 74745-2450 VO

Ügyintézőnk: dr. Vitális László