

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525918

(P2004-525918A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 45/40</b>	C O 7 C 45/40	4 C O 5 5
<b>C07C 47/347</b>	C O 7 C 47/347	4 H O O 6
<b>C07C 47/544</b>	C O 7 C 47/544	
<b>C07C 67/313</b>	C O 7 C 67/313	
<b>C07C 69/67</b>	C O 7 C 69/67	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 89 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-571436 (P2002-571436)	(71) 出願人	599065370
(86) (22) 出願日	平成14年2月13日 (2002.2.13)		デーエスエム・ファイン・ケミカルズ・オーストリア・ナッハフォルゲル・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンデイトゲゼルシヤフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月9日 (2003.9.9)		オーストリア国、4 O 2 1 リンツ、ザンクト・ペーター・ストラーセ、2 5
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/001478	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02002/072518		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成14年9月19日 (2002.9.19)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	A 370/01		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成13年3月9日 (2001.3.9)	(74) 代理人	100093919
(33) 優先権主張国	オーストリア (AT)		弁理士 奥村 義道
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AE, AG, AL, AM, AU, AZ, B A, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, P H, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノーまたはビスカルボニルまたはヒドロキシル化合物の製造方法

## (57) 【要約】

【解決手段】本発明はオゾンによって分解できる１つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物をオゾン分解しそして次にオゾン分解生成物を後処理することによってモノーまたはビスカルボニルまたはヒドロキシ化合物を製造する方法において、オゾンによって分解できる１つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物を、

a) ２つまでの吸収装置、反応熱搬出装置、および気相および液相を分離する装置よりなる装置中で有機溶剤中または水性溶液中で化学量論量のまたは過剰量のオゾンと１～２段階で連続的に向流状態の反応成分流と反応させそして

b) その際に生じる過酸化物を段階 a) の反応パラメータに依存して連続的にまたは不連続的に水素化、酸化または加熱して対応するモノーまたはビスカルボニルまたはヒドロキシ化合物に転化する

ことを特徴とする、上記方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オゾンによって分解できる 1 つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物をオゾン化しそして次にオゾン化生成物を後処理することによってモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシ化合物を製造する方法において、オゾンによって分解できる 1 つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物を、

a) 2 つまでの吸収装置、反応熱搬出装置、および気相および液相を分離する装置よりなる装置中で有機溶剤中または水性溶液中で化学量論量のまたは過剰量のオゾンと 1 ~ 2 段階で向流状態の反応成分流を用いて反応させそして

b) その際に生じる過酸化物を段階 a) の反応パラメータに依存して連続的にまたは不連続的に水素化、酸化または加熱することによって相応するモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシ化合物に転化する

ことを特徴とする、上記方法。

10

## 【請求項 2】

2 つの吸収装置、反応熱の搬出装置および気相および液相の分離装置よりなる装置中において向流する反応成分流を用いて連続的にオゾン分解し、その際に反応成分を使用される反応成分および反応条件に依存する開始濃度で第一の吸収装置に供給し、反応成分の反応性に依存するオゾン濃度を有するオゾン含有  $O_2$  - 流をこれに対して第二の吸収装置に導入し、その結果第一の吸収装置において、使用された反応成分をオゾン流と接触させ、第二の吸収装置を通過した後に第一の吸収装置に供給し、それによって第一の吸収装置でオゾン不足があり、次いで第一の吸収装置に供給されるオゾンと相応して導入される反応成分との反応の後に第一の吸収装置から反応混合物を取り出し、気相と液相に分離し、次いで未反応反応成分、溶剤および相応するオゾン分解生成物を含有する液相を第二の吸収装置に供給し、そこに所望のオゾン出発濃度のオゾン含有  $O_2$  - 流を導入し、その結果としてこの装置中にオゾンが過剰に存在し、次いで反応の終了後に反応混合物を第二の吸収塔から出した後に再び気相と液相とに分離し、次いで、相応するオゾン分解生成物だけを使用溶剤中に含有する液相を後処理段階 b) に供給しそして気相中に含まれる僅かのパーセントのオゾンの場合によっては、新たに供給される反応成分を更に反応させるために第一吸収塔に導入する、請求項 1 に記載の方法。

20

30

## 【請求項 3】

反応性物質については化学量論量の約 107% までのほぼ化学量論量のオゾン消費量をそして反応性の小さい物質については反応成分を基準として化学量論量の約 107 ~ 140%、特に 120% までのオゾン消費量に相当する様に、オゾン量を使用される反応成分に依存して選択する、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

反応成分の出発濃度が、使用される反応成分および反応条件に依存して二重結合を基準として 1 ~ 3 モル / L の間にある請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

溶剤または生成するオゾン分解生成物に比較して比較的迅速に反応する反応成分を好ましくは使用する、請求項 2 に記載の方法。

40

## 【請求項 6】

反応成分流を第一の吸収装置に導入しそしてオゾン含有  $O_2$  - 流も第一の吸収装置に導入し、その際にその流れの一部を第二の装置のために分岐させそしてそこに供給して、オゾン分割を実施し、その結果として第一の吸収装置において再びオゾン不足があり、次いで第一の吸収装置において反応が終了した後に反応混合物を気相と液相に分離し、主として相応するオゾン分解生成物を使用溶剤中の相応するオゾン分解生成物および未反応の残留反応成分を含有する液相を第二の吸収装置に導入し、そこで分岐オゾン流と接触させ、それによって第二の吸収装置に過剰にオゾンが存在し、そして次に反応が終了した後に反応混合物を再び気相および液相に分離し、

50

そして相応するオゾン分解生成物しか使用溶剤中に含有していない液相を後処理段階（段階 b））に供給する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

オゾン含有  $O_2$  - 流を第一の吸収装置と第二の吸収装置と 50 : 50 ~ 90 : 10 の比に分け、その際に吸収装置 1 および 2 に供給される  $O_2$  - 流が 4 ~ 10 % のオゾンを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

第一の吸収装置を離れた後の反応成分濃度がオゾン流の分配比に依存しており、90 : 10 の分配の場合には好ましくは 0.1 モル / L ~ 0.5 モル / L でありそして 50 : 50 の分配の場合には好ましくは 0.9 ~ 2 モル / L である、請求項 6 または 7 に記載の方法 10

【請求項 9】

溶剤または生じるオゾン分解生成物と比較して迅速に反応する反応成分の場合にはオゾン分解が一段階だけで、一つの吸収塔において実施される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 10】

吸収装置として気液交換を行う装置を使用する請求項 2 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

吸収装置として吸収塔、泡鐘塔、攪拌式反応器、攪拌式タンク型反応器、ミキサーまたはループ型反応器を使用する、請求項 10 に記載の方法。 20

【請求項 12】

水性系でのオゾン分解のために吸収装置として泡鐘塔を使用する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

水性系でのオゾン分解の際に泡鐘塔を吸収装置として使用しそして請求項 6 に従ってオゾン分割を実施する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

段階 a) で得られる過酸化物を段階 b) において連続的にまたは不連続的に水素化することによって相応するモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシ化合物に転化し、その段階でオゾン分解段階から得られる過酸化物含有オゾン分解生成物溶液および水素流を、液相に十分な量の水素移動を保証する水素化装置に導入し、該水素化装置には溶剤および水素化触媒が、場合によっては pH 値調整のために塩基性添加物の同時計量供給下に存在しており、次いで反応器溶液の容量を濾過器を通して状態制御された放出によって一定に維持し、その結果として 0.01 モル / L 以下である放出溶液の過酸化物含有量を連続的に制御する、請求項 1 に記載の方法。 30

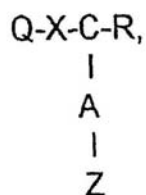
【請求項 15】

使用される水素化装置が攪拌式タンク反応器、ループ状反応器、攪拌式または非攪拌式の泡鐘塔または固定床反応器である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

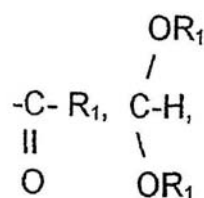
一般式 (I) 40

【化 1】



[式中、Z は OH または O を意味し、そして A は Z が OH である場合には単一結合でありそして Z が O である場合には二重結合であり、

Q は水素原子または下記の基であり、  
【化 2】



または  $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_1$  または  $-\text{OR}_1$  であり、

その際に  $\text{R}^1$  は H を意味するか、またはキラルなまたはアキラルな第一、第二または第三アルコールから誘導されるエステル部分であり、

X は炭素原子数 1 ~ 50 の直鎖状のまたは枝分かれした一価または二価の脂肪族アルキル - またはアルキレン基 (ただし、このアルキル - またはアルキレン基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているいてもよい) ; 炭素原子数 2 ~ 50 の場合によっては置換された直鎖状のまたは枝分かれした脂肪族アルキル - またはアルキレン基 (ただし、このアルキル - またはアルキレン基の 1 つまたは複数の  $-\text{CH}_2-$  基が酸素原子、窒素原子、硫黄原子または  $-\text{SO}_2-$  基に交換されている) ; 式  $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p$  で表される残基 (ただし  $m$  は 1 ~ 4 の整数でそして  $p$  は 1 ~ 6 の整数でもよい) ; フェニル - またはフェニレン基 (ただし、このフェニルまたはフェニレン基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているいてもよい) ; 炭素原子数 7 ~ 50 の一価または二価のアルキルアリーレン - またはアルキレンアリーレン基 (ただしこれらの基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているいてもよい) ; 環中に 1 または 2 つのヘテロ原子を持つ場合によっては置換されたヘテロ環または隣接する炭素原子間の単一結合を意味しそして

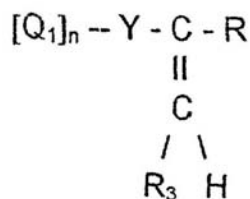
R は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキル基、 $-\text{OR}^1$  または基  $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$  であるかまたは X および R は一緒になって炭素原子数 4 ~ 20 の単環式または二環式基を形成し、この環状基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているいてもよい。]

で表されるモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシル化合物を製造する、請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

オゾンによって分解できる 1 つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和の有機炭素化合物として一般式 (II)

【化 3】



[ 式中、 $n$  は 0 または 1 であり、  
 $\text{Q}_1$  は水素原子または基

10

20

30

40

## 【化 4】

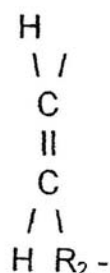


10

(式中、 $\text{R}_1$ は式(I)に規定した通りであり、

$\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は互いに無関係に水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基、非置換のまたは反応条件のもとで不活性の基で置換されたフェニルまたはピリジル基または $-\text{COOR}_1$ 基であるかまたは式 $(\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_p$ で表される残基(ただし  $m$ は1~4の整数でそして $p$ は1~6の整数でもよい)であるかまたは $n$ が1でそして $\text{Q}_1$ が

## 【化 5】



20

で表される基である場合には、 $\text{Y}$ が $o$ -フェニレン基または炭素原子数2~4のアルキレン基でありそして $\text{R}$ が水素原子を意味する場合に、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は一緒になって、隣接する2つの炭素原子の間の単一結合または炭素原子数2~4のアルキレン基であり、  
 そうでなければ、 $n$ が1を意味する場合には $\text{Y}$ が式(I)中の $\text{X}$ と同じ意味を有しまたは $n$ が0である場合には水素原子を意味するかまたは $\text{R}_3$ と一緒にあってあるいは $\text{R}_3$ および $\text{C}=\text{C}$ 二重結合と一緒に、酸素原子、窒素原子または硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数1~50の場合によっては置換された脂肪族、芳香脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族基であるかまたは $\text{Y}$ は $\text{R}_3$ および $\text{C}=\text{C}$ 二重結合と一緒に、 $\text{S}$ 、 $\text{N}$ または $\text{O}$ の群の1つまたは2つのヘテロ原子を含有していてもよい炭素原子数4~20の場合によっては置換された単環式-または二環式基を意味するかまたは $\text{Y}$ および $\text{R}$ は一緒になって、反応条件のもとで不活性の基によって1箇所または複数箇所で置換されていてもよい炭素原子数4~20の単環式または二環式基を形成し、  
 そして $\text{R}$ は式(I)に規定した通りである。]

30

で表される化合物を使用する、請求項1~15のいずれか一つに記載の方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、1つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物からモノ-またはビスカルボニル-またはヒドロキシル化合物を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

オレフィンのオゾン分解はアルデヒドまたはケトンの様なカルボニル化合物または後処理条件次第で、その半アセタール、アセタールまたはケタール並びに製造有機化学において価値ある原料であるヒドロキシル化合物を環境を汚染することなく提供する。

50

## 【 0 0 0 3 】

構造要素として分子中に一つまたは複数の  $C = C$  二重結合を有する有機化合物から 2 段階、即ちオゾン分解 - および還元工程によってカルボニル - またはヒドロキシル化合物を製造することは公知である。この方法を実施する場合には、第一段階では二重結合をできるだけ完全にオゾン化するために大抵は過剰のオゾンを持ちいて実施される。第二段階で続いて行われる還元分解では、過酸化物含有オゾン分解生成物が不安定であり、かつ金属性の水素化触媒の不存在下に、相応するカルボニル化合物に還元され得る前に、特に容易に転移反応または分解反応をするので、何度も問題が生じる。更に貴金属触媒の場合には過酸化物含有溶液と長期間接触する際に触媒の活性喪失が見られ、このことは水素化による還元的分解の際に該溶液が一般に完全な過酸化物不含状態にまでならず、最終生成物の単離の際の問題の他に収率損失および爆発の危険を許容しなければならない。

10

## 【 0 0 0 4 】

この問題を避けるために、米国特許第 3 1 4 5 2 3 2 号明細書には、オゾン分解の後に還元性分解が - 4 0 以下の温度においてトリアルキルホスフィットの存在下を実施されるカルボニル化合物を製造する方法が推奨されている。極めて低い温度を生じさせるための装置的経費の他に、かかる反応を進行させるのに、全く水を含まない溶剤を使用する必要がある。何故ならばトリアルキルホスフィットが水含有溶剤中では極めて迅速に加水分解されるからである。更に遊離のカルボニル化合物は還元の際に生じるリン酸エステルから分離することが非常に困難である。

20

## 【 0 0 0 5 】

米国特許第 3 6 3 7 7 2 1 号明細書に記載される様に脂肪族、芳香族およびヘテロ芳香族アルデヒドを製造する方法によったのでは、芳香族または脂肪族ジスルフィッドでのオゾン分解生成物の還元分解の過程で反応温度は 5 0 にまで上昇するのだが、 $C = C$  二重結合のオゾン分解は - 5 0 で実施される。低い反応温度は使用される還元剤の活性にマイナスの影響を及ぼしそしてそれ故に収率損失が生じることが判っている。更に上述の方法の場合には還元反応の際に副生成物として生じるスルホキシド、例えばジメチルスルホキシドを方法生成物として生じるアルデヒドから分離することは極めて困難であり、多くの場合にはアルデヒドを誘導体化することなしに決して実施できない。

## 【 0 0 0 6 】

更に米国特許第 3 7 0 5 9 2 2 号明細書およびドイツ特許出願公開第 2 5 1 4 0 0 1 号明細書にはオゾン分解法および還元法によるカルボニル化合物の製法が開示されており、この方法では原料として使用する不飽和化合物を過剰のオゾンと反応させそしてその際に生じるオゾン化生成物を接触的水素化によって還元的に分解している。この場合には過剰のオゾンを、還元分解の前に水素化触媒を活性喪失に対して保護するために、不活性ガス、例えば窒素ガスで反応溶液を適当な加工操作においてフラッシュ洗浄することによって除かなければならない。

30

## 【 0 0 0 7 】

水素化を実施するためには、オゾン分解で生じる反応混合物に特に好ましくは貴金属触媒である触媒を直接的に添加しそして飽和するまで水素を導入する。

## 【 0 0 0 8 】

有機過酸化物と長期間接触する際に貴金属触媒が死滅されるので、公知の方法の場合には水素化の際の収率はそれぞれに使用される水素化触媒の量に左右される。米国特許第 3 7 0 5 9 2 2 号明細書の実施例の比較から判る通り、同じ大きさのバッチの場合には 0 . 5 g の代わりに 0 . 2 g の  $Pd / Al_2O_3$  - 触媒を使用した場合に、収率は反応時間を相応したにも係わらず約 1 0 % 程度低下する。しかしながらかかる米国特許明細書では、水素化の終了後に、使用された貴金属触媒の再生または再利用の可能性についてなにも言及されていない。

40

## 【 0 0 0 9 】

上述の欠点が回避されそして工業的規模で実施されるオゾン分解および還元によるカルボニル化合物、その半アセタール、アセタールまたはケタールの製造方法は、ヨーロッパ

50

特許(B)第0146784号明細書または同第0147593号明細書に記載されている。これらの両方のヨーロッパ特許の開示内容によれば、オレフィン二重結合を有する化合物を低級脂肪族アルコール中で-80~20の温度で当量のオゾンと反応させ、次いで、反応混合物において0.1モル/Lの過氧化物濃度を超えない様に水素の添加下に過氧化物反応溶液が水素化触媒の懸濁物中に供給される。この種の反応方法では、触媒を毒しそして速やかに死活させる酸性の副生成物が生じるので、反応混合物のpH値を塩基の添加によって制御しなければならない。

#### 【0010】

従来公知の変法の場合には、オゾン分解段階並びに水素化がバッチ式で実施される。殆どの場合に過剰に使用されるオゾンも、例えば水素化段階の前に不活性ガスを用いて吹き除かなければならないのでこれらの方法でもマイナスに作用する。 10

#### 【0011】

ドイツ特許第2713863号明細書には特に長鎖のあるいは高分子量の化合物、例えばオレフィン、オレイン酸またはリノール酸を水の存在下に連続的にオゾン分解することが開示されている。この場合には水は外部冷却循環系の代わりに使用されそしてそれ故に反応熱をその場で搬出するのに役立つ。この方法は迅速に反応する物質、例えばオレイン酸のためおよび水性系のためにしか使用できず、オゾン分解で何度も使用される純粋有機系には使用できない。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

20

#### 【0012】

驚くべきことに本発明者は、公知の方法にある欠点の本発明に従って簡単でかつ経済的な方法によって解決できることを見出した。即ち、この方法では連続的操作で1つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を持つ不飽和の有機炭素化合物が、公知の欠点にも係わらず過剰のオゾンと反応させ、次いで過氧化物含有オゾン化生成物を同様に連続的操作で低い過氧化物濃度のもとで希薄溶液状態において接触的水素化することによって速やかに還元分解されるかまたは酸化または簡単な加熱によって所望の最終生成物に転化される。

#### 【0013】

公知の方法に比較して本発明の方法は連続的操作によってより簡単でかつより経済的な方法でカルボニル-またはヒドロキシ化合物を一定でかつ容易に制御できるパラメーターを用いて匹敵する収率および純度でもたやす方法を提供する。この方法は僅かな監視費用および装置中の少ない過氧化物含有量であり、特に有利であることが判った。本発明の方法の場合には触媒が節約されそして長い運転期間にわたって化学的に毒性がないので、第一に数年にわたって安定したままでありそして第二に再使用する際に再生および後処理を行うことなく著しい活性損失がない。これらの全ての有利な性質は従来技術からは予期できなかった。 30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

従って本発明の対象は、オゾンによって分解できる1つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物をオゾン化しそして次にオゾン化生成物を後処理することによってモノ-またはビスカルボニル-またはヒドロキシ化合物を製造する方法において、オゾンによって分解できる1つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和有機炭素化合物を、 40

a) 2つまでの吸収装置、反応熱搬出装置、および気相および液相を分離する装置よりなる装置中で有機溶剤中または水性溶液中で化学量論量のまたは過剰量のオゾンと1~2段階で向流状態の反応成分流を用いて反応させそして

b) その際に生じる過氧化物を段階a)の反応パラメータに依存して連続的にまたは不連続的に水素化、酸化または加熱することによって相応するモノ-またはビスカルボニル-またはヒドロキシ化合物に転化する

50

ことを特徴とする、上記方法である。

【 0 0 1 5 】

本発明の方法によって沢山の非常に色々なモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシル化合物を製造することができる。

【 0 0 1 6 】

その例には、一般式 ( I )

【 0 0 1 7 】

【 化 6 】



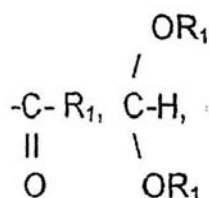
10

【 0 0 1 8 】

[ 式中、Z はOHまたはOを意味し、そしてAはZがOHである場合には単一結合でありそしてZがOである場合には二重結合であり、Qは水素原子または下記の基であり、

【 0 0 1 9 】

【 化 7 】



20

【 0 0 2 0 】

または - C ( O ) - O R<sub>1</sub> または - O R<sub>1</sub> であり、

その際に R<sup>1</sup> はHを意味するか、またはキラルなまたは非キラルな第一、第二または第三アルコールから誘導されるエステル部分であり、

Xは炭素原子数 1 ~ 50 の直鎖状のまたは枝分かかれた一価または二価の脂肪族アルキル - またはアルキレン基 (ただし、このアルキル - またはアルキレン基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているてもよい) ; 炭素原子数 2 ~ 50 の場合によっては置換された直鎖状のまたは枝分かかれた脂肪族アルキル - またはアルキレン基 (ただし、このアルキル - またはアルキレン基の 1 つまたは複数の - C H<sub>2</sub> - 基が酸素原子、窒素原子、硫黄原子または - S O<sub>2</sub> - 基に交換されている) ; 式 - ( C H<sub>2</sub> )<sub>m</sub> - O - C O - ( C H<sub>2</sub> )<sub>p</sub> で表される残基 (ただし m は 1 ~ 4 の整数でそして p は 1 ~ 6 の整数でもよい) ; フェニル - またはフェニレン基 (ただし、このフェニルまたはフェニレン基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているてもよい) ; 炭素原子数 7 ~ 50 の一価または二価のアルキルアリーレン - またはアルキレンアリーレン基 (ただしこれらの基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているてもよい) ; 環中に 1 または 2 つのヘテロ原子を持つ場合によっては置換されたヘテロ環または隣接する炭素原子間の単一結合を意味しそして

30

R は水素原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル基、- O R<sup>1</sup> または基 - C ( O ) - O R<sup>1</sup> であるかまたは X および R は一緒になって炭素原子数 4 ~ 20 の単環式または二環式基を形成し、この環状基は反応条件のもとで不活性である 1 つまたは複数の基で置換されているてもよい。]

40

で表されるモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシル化合物がある。

50



## 【 0 0 2 1 】

キラルなまたは非キラルなアルコールから誘導されるエステル部分とは第一、第二または第三アルコールのエステルを意味する。第一アルコールのエステルは特に好ましくはメタノール、エタノール、プロパノールまたはヘキサノールから誘導される。第二または第三アルコールのエステルは特に好ましくは非環状、単環式、二環式テルペンアルコールから、場合によっては置換されているもよい非環状、単環式、三環式セスキテルペンアルコール、ジ - またはトリテルペンアルコールから誘導される。

## 【 0 0 2 2 】

反応条件のもとで不活性である置換基としては例えば以下の群が適している：

$C_1 \sim C_{20}$  - アルキル - またはアルコキシ - またはアルキルアルコキシ基、例えばメチル - 、エチル - 、*i* - プロピル - 、ブチル - 、ヘキシル - 、オクチル - 、デシル - 、ドデシル - 、メトキシ - 、エトキシ - 、ブトキシ - 、ヘキソキシ - 、メトキシメチル - 、メトキシエチル - 、エトキシメチル - 、エトキシエチル - 等；  
ニトロ - 、ハロゲン - 、ヒドロキシル - 、 $CN$  - 、 $CONH_2$  - 、カルボキシル - 、カルボン酸エステル - 、アミノ - 、 $SO_3H$  - 基等。

10

## 【 0 0 2 3 】

製造可能な化合物は例えばベンズアルデヒド、4 - メチルベンズアルデヒド、3 , 4 - メチレンジオキシベンズアルデヒド、*p* - ニトロベンズアルデヒド、*p* - トルアルデヒド、ピリジン - 4 - アルデヒド、ピリジン - 2 - アルデヒド、ノナナル、アセトキシアセトアルデヒド、ビルビン酸メチル - または - エチルエステル、 - ケト酪酸エチルエステル、ジエチルメソキサレート、3 , 3 - ジメトキシプロパナル、3 , 3 - ジ - *n* - ブトキシプロパナル、スクシンジアルデヒド、アジピンアルデヒド、1 , 8 - オクタジアル、3 - チアグルタルアルデヒド - 3 , 3 - ジオキシド、ホモフタルアルデヒド、1 , 6 - ヘキサジアル - 3 , 4 - ジカルボン酸ジメチルエステル、*o* - フタルアルデヒド、3 - オキサグルタルアルデヒド、グリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタール、グリオキシル酸 - *n* - ブチルエステル - メタノール半アセタール、グリオキシル酸 - *n* - オクチルエステル - メタノール半アセタール、グリオキシル酸メンチルエステル、グリオキシル酸ボルネイルエステル、グリオキシル酸ヘンチルエステル、グリオキシル酸 - 8 - フェニルメチルエステル、2 - スルホ安息香酸、4 - ニトロ - 2 - スルホ安息香酸、4 - ニトロ - 2 - スルホベンズアルデヒド、4 - アミノ安息香酸、テレフタル酸、非置換のまたは4 - 位および / または5 - 位および / または6 - 位で $C_1 \sim C_4$  - アルキルまたはアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル -  $C_1 \sim C_4$  - アルコキシ、ハロゲン、水酸基またはニトロ基で置換された2 , 3 - ピリジンジカルボン酸、2 - アセチルニコチン酸、ノピノン、ヒドロキシメチルピリジン、メチルラクテート、ブチロキシアセトアルデヒド等である。

20

30

## 【 0 0 2 4 】

オゾン化のための出発化合物としてはオゾンによって分解可能な1つまたは複数のオレフィン性または芳香族二重結合を分子中に有する不飽和の有機炭素化合物である。

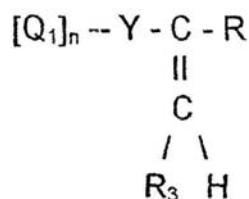
## 【 0 0 2 5 】

これらには例えば、一般式 (II)

## 【 0 0 2 6 】

40

## 【 化 8 】



## 【 0 0 2 7 】

[ 式中、*n* は 0 または 1 であり、

50

Q<sub>1</sub>は水素原子または基

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】



10

【 0 0 2 9 】

( 式中、R<sub>1</sub>は上で規定した通りであり、

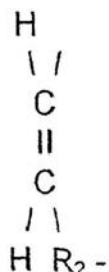
R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は互いに無関係に水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基、非置換のまたは 反応条件のもとで不活性の基で置換されたフェニルまたはピリジル基または-COOR<sub>1</sub>基であるかまたは式(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>で表される残基(ただし mは1～4の整数でそしてpは1～6の整数でもよい)であるかまたは

nが1でそしてQ<sub>1</sub>が

20

【 0 0 3 0 】

【 化 1 0 】



30

【 0 0 3 1 】

で表される基である場合には、Yがo-フェニレン基または炭素原子数2～4のアルキレン基でありそしてRが水素原子を意味する場合に、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は一緒になって、隣接する2つの炭素原子の間の単一結合または炭素原子数2～4のアルキレン基であり、

そうでなければ、nが1を意味する場合にはYが式(I)中のXと同じ意味を有しまたは

nが0である場合には水素原子を意味するかまたはR<sub>3</sub>と一緒にあってあるいはR<sub>3</sub>および

C=C二重結合と一緒に、酸素原子、窒素原子または硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数1～50の場合によっては置換された脂肪族、芳香脂肪族、芳香族またはヘテロ

40

芳香族基であるかまたはYはR<sub>3</sub>およびC=C二重結合と一緒に、S、NまたはOの群の

1つまたは2つのヘテロ原子を含有していてもよい炭素原子数4～20の場合によっては置換された単環式-または二環式基を意味するかまたはYおよびRは一緒になって、反応

条件のもとで不活性の基によって1箇所または複数箇所で置換されていてもよい炭素原子数4～20の単環式または二環式基を形成し、

そしてRは式(I)に規定した通りである。]

で表される不飽和化合物である。

【 0 0 3 2 】

適する置換基はここでもC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル-またはアルコキシ-またはアルキルアルコキシ基、例えばメチル-、エチル-、i-プロピル-、ブチル-、ヘキシル-、オクチ

50

ル -、デシル -、ドデシル -、メトキシ -、エトキシ -、ブトキシ -、ヘキソキシ -、メトキシメチル -、メトキシエチル -、エトキシメチル -、エトキシエチル - 等；  
ニトロ -、ハロゲン -、ヒドロキシル -、CN -、CONH<sub>2</sub> -、カルボキシル -、カルボン酸エステル -、アミノ -、SO<sub>3</sub>H - 基等である。

【0033】

従って、出発物質としての式(II)のかゝる化合物を、例えばYが脂肪族基、例えば脂肪族鎖中の-CH<sub>2</sub>-が酸素、窒素、硫黄または-SO<sub>2</sub>-基に交換されていてもよい炭素原子数1~50、好ましくは1~20の二価の直鎖状のまたは枝分かれしたアルキレン基を意味する式(I)の相応するモノ - またはビスカルボニル - またはヒドロキシ化合物に転化することができる。

10

【0034】

芳香脂肪族基の例としては炭素原子数7~50、好ましくは7~20のアラルキレン -、アルキルアリーレン - またはアルキレンアリーレン基がある。芳香族基の例には例えばフェニレン基があり、ヘテロ芳香族基の例には環が好ましくは五員環または六員環である環中に1つまたは2つのヘテロ原子を持つ単環式 - または二環式ヘテロ環の二価の基がある。上記の基は反応条件のもとで不活性である1つまたは複数の基、例えば炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~4のアルキル、アルコキシまたはアルコシカルボニル基で置換されていてもよい。

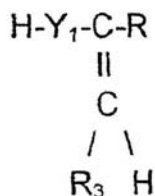
【0035】

特に有利には式(IIa)

20

【0036】

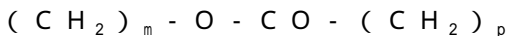
【化11】



30

【0037】

[ 式中、Rは式(I)に記載された通りでありそしてR<sub>3</sub>は式(II)に規定した通りでありそしてY<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は互いに同じでありそしてこれら両方は式



(ただしmは1または2でありそしてpは1、2または3を意味する)

で表される残基を意味するかまたは

Y<sub>1</sub>は水素原子と一緒に場合によってはオルト - およびノまたはメタ - およびノまたはパラ位で置換されたフェニル基または環中にヘテロ原子を持つ場合によっては置換された五員環または六員環のヘテロアリール基、特に好ましくはパラ - ニトロフェニル -、p - トルイル、2 - または4 - ピリジニル基であるかまたはC=C - 二重結合と一緒にあって場合によっては置換された単環式 - または二環式ヘテロ環、例えば非置換のまたは置換されたキノリンまたはインドールであるかまたは

40

Y<sub>1</sub>とRと一緒にあって、反応条件のもとで不活性である1つまたは複数の基で置換されていてもよい炭素原子数4~10の二環式基を形成する。]

で表される不飽和化合物を反応させて、相応する特に好ましくはカルボニル - あるいはヒドロキシ化合物とする。

【0038】

式(IIa)の不飽和化合物の例にはブテンジオール(1,4)ジブチラート、パラ - ニトロ - またはパラ - メチルスチレン、2 - または4 - ビニルピリジン、キノリン、8 - メチルキノリン、3 - エチル - 8 - メチルキノリン、インドール、チオフェンジオキシド、スチ

50

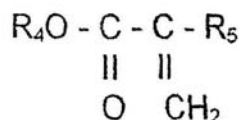
ルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸、 4 , 4 ' - ジニトリロスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸、 4 , 4 ' - ビニレンジアニリン、 4 , 4 ' - ビニレンピリジン、 4 , 4 ' - スチルベンジカルボン酸、 - ピネンがある。

【 0 0 3 9 】

特に式 (I Ib)

【 0 0 4 0 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 4 1 】

[ 式中、 $R_4$  はメチルまたはエチルでありそして  $R_5$  はメチル、エチルまたはエトキシカルボニル基を意味する。 ]

で表される不飽和化合物も対応する有利なカルボニル化合物に転化される。 $R_4$  および  $R_5$  がメチルを意味する化合物が特に有利に転化される。式 (I Ib) の出発化合物の例にはメチルメタクリレート、アルキルアクリル酸エチルエステルまたはジエチルメチレンマロナー

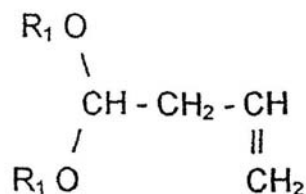
20

【 0 0 4 2 】

対応する特に有利な式 (I) のカルボニル化合物を製造する出発物質の他の有利な群には式 (I Ic)

【 0 0 4 3 】

【 化 1 3 】



30

【 0 0 4 4 】

[ 式中、 $R_1$  は式 (I) において規定した通りである。 ]

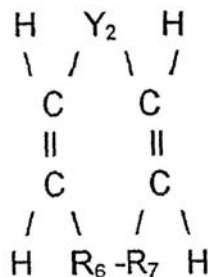
で表される化合物である。式 (I Ic) の化合物の例には 4 , 4 - ジメトキシブテンまたは 4 , 4 - ジ - n - ブトキシブテンがある。

【 0 0 4 5 】

更に式 (I Id)

【 0 0 4 6 】

【 化 1 4 】



40

【 0 0 4 7 】

50

[ 式中、 $Y_2$ はo - フェニレン基または炭素原子数 2 ~ 4 のアルキレン基でありそして  $R_6$ および  $R_7$ は一緒になって隣接する C - 原子の間の単一結合または炭素原子数 2 ~ 4 のアルキレン基である。]

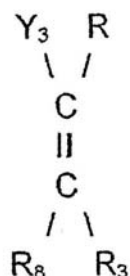
で表される化合物を相応する式 (I) の有利なジアルデヒドに転化するのが有利である。  
式 (IId) の化合物の例にはナフタリンまたはシクロオクタジエン ( 1 , 5 ) がある。

【 0 0 4 8 】

最後に式 (IIe)

【 0 0 4 9 】

【 化 1 5 】



10

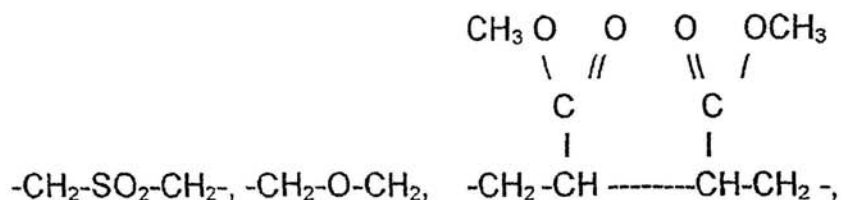
【 0 0 5 0 】

[ 式中、 $R$ および  $R_3$ がそれぞれ H を意味し、 $Y_3$ および  $R_8$ が一緒になって炭素原子数 2 ~ 6 のアルキレン基または式

20

【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】



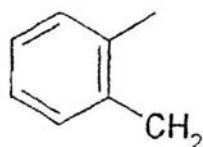
30

【 0 0 5 2 】

または

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



40

【 0 0 5 4 】

で表される基を意味する。]

で表される不飽和化合物の別の群を式 (I) の相応する有利なジアルデヒドに転化する。  
例えば  $R$ および  $R_3$ がそれぞれ  $COOR_1$ を意味しそして  $Y_3$ および  $R_8$ が水素を意味する場合には式 (I) の相応するグリオキシル酸エステル、その半アセテートまたは一水和物に転化する。

【 0 0 5 5 】

式 (IIe) の化合物の例にはシクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、スルホレン、インデン、テトラヒドロフタル酸ジメチルエステルまたは 2 , 5 - ジヒドロフラン、並びにマレイン酸ジメチル - または - ジエチルエステル、マレイン酸モノフェニルメチル

50

エステル、マレイン酸モノメチル - 、フェンチル - またはボネイルエステル、並びに類似のフマル酸エステルがある。

【 0 0 5 6 】

従って本発明の方法によって、種々の機能を持つ複雑な構造を有していてもよい種々の化合物が適する。従って既に述べた有利な出発化合物の他に複雑な構造を持つ化合物、例えばセファロスポリン等も反応成分として適している。反応成分を選択する際の唯一の前提条件あるいは制限はオゾンによって分解し得る少なくとも1つの二重結合が存在することである。

【 0 0 5 7 】

本発明に従うオゾン化は - 80 から使用される溶剤の爆発限界の直ぐ下までの温度、即ち使用される溶剤に依存して100 までの温度で実施する。使用される溶剤に依存して - 30 ~ + 80 の温度が有利であり、 - 20 ~ + 50 の温度を維持するのが特に有利である。オゾン分解はその際に常圧でまたは加圧下に行うことができる。

【 0 0 5 8 】

段階 a ) での不飽和化合物とオゾンとの反応は、出発化合物を良好に溶解する有機溶剤中でまたは水溶液中で行う。

【 0 0 5 9 】

従って有機溶剤としてはアルコール、カルボン酸、炭化水素等が適する。特に有利な溶剤は炭素原子数1 ~ 6の低級脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、i - プロパノール等、またはハロゲン化炭化水素との混合物であり、ただしメタノールおよびエタノールを使用するのが特に有利である。式( I )の例えばグリオキシル酸エステル半アセタールを製造する場合には、溶剤として用いるアルコールは、該アルコールがアセタール形成に係る限り使用するのが有利である。

【 0 0 6 0 】

しかしながらオゾン化段階は使用する反応成分に依存して水溶液中でも実施することができる。出発化合物自体が水溶性でない場合には、その塩を使用する。この場合水溶性化合物をもたらすあらゆる塩が適する。それらの例にはアルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばナトリウム - 、カリウム - 、カルシウム - またはマグネシウム塩がある。しかしながら適する酸または塩基の添加によって、選択された出発化合物の相応する塩の水溶液を製造することも可能である。酸としては鉱酸、例えば硫酸、硝酸またはリン酸を使用するのが有利である。

【 0 0 6 1 】

オゾンとの反応は本発明に従って連続的に行う。その際にオゾンは反応成分あるいは物質の反応性次第で、使用される溶剤との比において、化学量論量から40 %までの過剰量で使用する。化学量論量から20 %まで過剰のオゾンを用いて実施するのが有利である。

【 0 0 6 2 】

一つの変法においては、2つの吸収装置、反応熱の搬出装置、例えば外的または内的熱交換器、および気相および液相に分離する装置で構成される装置を使用する。この場合、反応成分の流は向流状態にある。出発物質は第一の吸収装置に供給される。その際に出発濃度は使用される反応成分および反応条件に依存しており、二重結合を基準として1 ~ 3 モル / L であるのが有利であり、特に二重結合を基準として1 . 2 ~ 2 モル / L であるのが好ましい。これに対してオゾン含有  $O_2$  - 流は第二の吸収装置に導入される。この場合オゾン量は、反応性物質については化学量論量の約107 %までのほぼ化学量論量のオゾン消費量をそして反応性の小さい物質については反応成分を基準として化学量論量の約107 ~ 140 %、特に120 %までのオゾン消費量に相当する様に、使用される反応成分に依存して選択する。

【 0 0 6 3 】

第一の吸収装置において、使用される反応成分は、第二の吸収装置を通過した後に第一の吸収装置に供給されるオゾン流と接触される。この装置においてはオゾンが不足する量で存在している。何故ならばここには大量の反応成分が存在するからである。他方、供給さ

10

20

30

40

50

れる流れのオゾン含有量は、第二の吸収装置においての反応によって使用される結果として物質、および塔の性質に依存して95%までに減少する。第一の吸収装置に供給されるオゾンが相応する導入された反応成分との反応の後に、反応混合物は第一の装置から流出し、そして気相および液相に分離される。気相には実質的にオゾンがもはや含まれていない。まだ未反応の反応成分、溶剤および相応するオゾン分解生成物を含有する液相を次いで第二の吸収装置に供給し、既に上に記載した通り、上述のオゾン出発濃度のオゾン含有 $O_2$ -流がそこに導入される。従ってこの装置には、反応成分を基準として過剰量のオゾンが存在している。何故ならば初めの使用量を基準として少ないパーセンテージの反応成分しか存在していないからである。従って反応成分量は出発濃度の1~10%、好ましくは1~5%、特に好ましくは1~3%しかである。これに対して第二の吸収装置には第一の吸収装置中で得られた既に多量のオゾン分解生成物が存在している。

10

【0064】

予期しえなかったことに、供給されるオゾンは少ない反応成分濃度および高いオゾン分解生成物濃度にもかかわらず、オゾン分解生成物または溶剤とよりも残量の反応成分とより速やかに反応し、その結果、この濃度比でも当業者が予想する高い収量損失が実際には生じない。

【0065】

反応の終了後に、反応混合物が第二の吸収装置から取り出され、そして再び気相および液相に分離される。気相には、上述した通り、まだ僅かのパーセンテージのオゾンが含まれており、このオゾンは新たに供給される反応成分を反応させるために第一の装置に導入される。使用された溶剤中に相応するオゾン分解生成物だけを含有するこの液相を次に後処理段階（水素化、酸化または加熱段階）に供給する。

20

【0066】

この変法は溶剤または生じたオゾン分解生成物に比較して迅速に反応する反応成分のために使用するのが特に有利である。

【0067】

別のある変法においては反応生成物流を再び第一の吸収装置に導入する。オゾン含有 $O_2$ -流はこの変法の場合には第一の装置に導入されるが、その際に流れの一部を第二の装置のために分けそして該第二の装置に供給する [オゾン分割(Ozon-split)]。この場合、オゾン含有 $O_2$ -流の分配は第一の装置と第二の装置との比で50:50~90:10の比、好ましくは70:30~85:15で行う。その際に吸収装置1および2に供給される $O_2$ -流は約4~10%、好ましくは5~8%のオゾンを含有している。従って第一の吸収装置においては、該装置中に多量の反応成分が存在するので、再びオゾンが不足して存在する。第一の吸収装置を離れた後の、二重結合を基準とする反応成分濃度は、オゾン流の分配比に依存しており、50:50の分配比の場合には好ましくは0.9~2モル/Lでありそして特に好ましくは1~1.5モル/Lでありそして90:10の分配比の場合には好ましくは0.1モル/L~0.5モル/L、特に好ましくは0.1~0.3モル/Lである。

30

【0068】

反応の終了後に反応混合物は第一の吸収装置から流出しそして気相および液相に分配され、その際に気相にはまだ僅かなパーセンテージでオゾンが含まれている。主として使用された溶剤中の相応するオゾン分解生成物および出発濃度の5~50%、特に好ましくは10~50%の濃度の未反応の残留反応成分を含有する液相は、次いで第二の吸収装置に導入し、そこで上記の分配されたオゾン流と接触させる。第二の吸収装置においては、上述の通り、僅かな量の反応成分しか第二の装置に到達しないので、過剰のオゾンが存在する。本来、オゾンとの反応傾向の高いオゾン分解生成物および溶剤が反応成分と比較して非常に多量に存在するにもかかわらず、それでもなお、未反応の反応成分だけが供給されたオゾンと反応する。

40

【0069】

反応の終了後に反応混合物が第二の吸収装置から流出しそして再び気相および液相に分離

50

される。気相にはオゾンが含まれていないかまたはもはや検出できる量のオゾンは含まれていない。相応するオゾン分解生成物だけが使用された溶剤中に含まれている液相を次いで後処理段階（段階B）に供給する。

【0070】

この変法はゆっくり反応する物質にとって特に有利に利用される。

【0071】

この変法の一つの変形においては第一の吸収装置からの排ガスを分岐された部分流に混入してもよく、それによって部分流を希釈する。この場合にはオゾン含有 $O_2$ -流の場合の酸素の節約が達成される。更に全消費量がいくらか低減される。

【0072】

第一の吸収装置からの排ガス流だけを第二の吸収装置に導入しそして初めのオゾン含有 $O_2$ -流の一部が節約でき、結果として全部のオゾン含有 $O_2$ -流が第一の装置に導入される。これによって第一の吸収装置中のオゾン不足並びに第二の装置中のオゾン過剰も低減される。

【0073】

反応性の高い反応成分の場合には、オゾン化を一つの段階で、即ち一つの吸収装置だけで実施することも可能である。

【0074】

あらゆるオゾン化変法の場合、オゾン化の間に含有量がこの値に一定に維持される限り、反応成分を連続的オゾン化反応の際に後から計量供給してもよい。

【0075】

吸収装置とは本発明のオゾン化の場合、気液交換を実現する通例の装置、例えば吸収塔、泡鐘塔、攪拌式反応器、攪拌式タンク型反応器、ミキサーまたはループ型反応器(loop reactor)を意味する。

【0076】

別の有利な一つの実施態様においては、連続オゾン分解を吸収装置としての2つの泡鐘塔で実施する。この場合にはオゾン流は、迅速に反応する物質のための変法におけるのと同様に向流状態で実施するが、特に好ましくはオゾン分割が使用される。

【0077】

吸収装置としての泡鐘塔とオゾン分割との組合せは特にゆっくり反応する物質にとっておよび水性系での反応にとって、例えば水性系でのキノリンのオゾン分解にとって適している。

【0078】

本発明の連続オゾン分解は簡単な方法制御できることに特徴がある。バッチを交換する際にオゾンの中断を行わずそしてブレイクスルー(breakthrough)、即ち反応が終了した際に、オゾン量および濃度を容易に制御できるという長所がある。更にこの連続法によって反応溶液中の過酸化物量が従来技術に比較して僅かに維持される。オゾン分解のための循環装置を離れる反応混合物は1~2、特に好ましくは1~1.5モル/Lの過酸化物含有量を有している。

【0079】

連続オゾン分解に続いて、オゾン分解の間の選択された反応条件に左右される過酸化物溶液の後処理を本発明に従って行う。オゾン分解を水溶液または鉍酸性水溶液中で実施する場合には、オゾン分解によって得られる過酸化物が例えば簡単な加熱によって相応する最終生成物に転化され得る。これは、置換されたキノリンを相応する置換されたピリジンカルボン酸、例えば2-アセチルニコチン酸に転化される場合の特別な場合である。特にこの場合には同時に酸素(純粋酸素または空気の状態の酸素)が吹き込まれ、副生成物の生成が阻止される。

【0080】

別の場合には所望の最終生成物を得るために、オゾン分解に続いて酸化段階が必要とされる。この目的のためには過酸化物溶液は、適当な酸化剤、例えば過酸化水素、次亜塩素酸

10

20

30

40

50



塩、過酸、ペルオキシ二硫酸塩等に交換される。

【0081】

スチルベン化合物を出発物質として使用する場合には、オゾン分解の後に相応するアルデヒドおよび過酸化水素よりなる混合物が存在する。過酸化物は酸性条件のもとでもあるいはアルカリ性条件のもとでも分解し得る。アルデヒドが所望の最終生成物である場合には、混合物からアルデヒドを単離する。相応する酸が所望の生成物である場合には、酸化段階も行う。

【0082】

オゾン分解を水溶液中ではなく有機溶剤中で行う場合には、オゾン分解に続いて連続的に水素化を実施する。この場合には、過酸化物オゾン分解生成物を、水素化の反応条件のもとで不活性である有機系希釈剤中に少なくとも一部溶解存在することだけが重要である。この場合有機系希釈剤とは非水性オゾン分解で使用される溶剤の他に、水素化の際に通常使用される希釈剤、例えば脂肪族または芳香族の場合によっては塩素化された炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼン、安全性の観点から許容できない過酸化物を形成しない限り、カルボン酸エステル、例えば酢酸メチル、-エチル、または-ブチルエステル、エーテルおよびケトン、並びにアルコール、例えばメタノール、エタノール、イソ-プロパノールがある。希釈剤としてアルコールを使用する場合には、生成し得る生成物は使用するオレフィンに相応するアルデヒドまたはケトンだけでなく、その半アセタール、アセタールまたはそのケタールもあり、その際にアセタール化またはケタール化は実質的にpH値条件に左右される。

10

20

【0083】

本発明の方法において過酸化物オゾン分解溶液を、炭素原子数1~6の低級脂肪族アルコール、特にメタノールまたはエタノール中で使用するのが有利である。しかしながら驚くべきことに、この溶液中の過酸化物の濃度は本発明にとって重要ではない。一般に、上記の連続オゾン分解によって得られる過酸化物オゾン分解生成物の溶液は2モル/L以下、特に1.5モル/L以下の過酸化物濃度を有している。過酸化物は高濃度で爆発分解する傾向があるので、それ故に使用される溶液が2モル/L以下、特に1.5モル/L以下である様に注意するのが有利である。

【0084】

オゾン化に続いてオゾン分解生成物の接触的水素化を、本発明の方法の場合には希薄な溶液中で実施する。その際に場合によっては適当な手段および装置によって、水素化段階の全体の間には過酸化物含有量が1.5モル/L以下、殊に1モル/L、特に最高0.05モル/L、中でも最高0.02モル/Lに調整しそしてこれを維持する様に注意する。

30

【0085】

実際に実施するためには例えば水素化反応器において、段階a)においてオゾン化で使用されるアルコール、特に有利にはメタノールまたはエタノール、中でもメタノール中に触媒を懸濁させた懸濁液を存在させそしてオゾン化の際に得られる溶液を制御可能な計量供給装置によって連続的に供給する。水素化の初めおよび途中でオゾン分解溶液を添加する場合には、勿論、過酸化物含有オゾン化生成物の供給量によって水素化溶液中の上記の過酸化物含有量を超えない様に注意するべきである。

40

【0086】

本来の水素化工程の間の過酸化物含有オゾン化生成物の低い濃度の結果として、触媒と還元されるべき物質との量比を水素化の全期間にわたって均一であるのが好ましい。このことは触媒が節約されて使用される場合にも迅速な反応を保証する。この様にさもなければ高い過酸化物濃度の場合に観察される毒性およびこれに結びついた触媒の死活が回避される。

【0087】

総合して連続供給によって多量のオゾン化生成物は比較的に僅かな容積において還元分解することができ、それによって方法の最終段階で濃厚な溶液が生じそして溶剤自体の他に

50

後処理の間の溶剤の蒸留除去の際の時間および経費が節約される。

【0088】

触媒としては水素化に一般に使用される貴金属触媒が適する。この触媒は粉末触媒の形で担体に担持されたまたは担体なしで使用できる。特にパラジウム - または白金触媒を使用するのが好ましく、特に担体に担持されていない白金触媒が有利である。粉末触媒の場合には担体は、例えばカーボン、アルミニウム、シリカゲルまたは珪藻土が適している。一体成形触媒も使用することができる。一体成形触媒とは、触媒基礎材料で被覆された担体よりなる触媒を意味する。担体は、例えばハニカムまたは積層で構造化されていてもよい出来だけ大きな表面積を有しているものが好ましい。担体は一つの物質の状態で存在しそしてこの目的に適する材料、例えば金属、ガラス、セラミック、合成樹脂よりなる。特に金属製担体、例えば鋼鉄、アルミニウムが、反応熱を均一に吸収しそして周囲の反応媒体に再び消散することができるので有利である。即ちこれは、担体として非導伝性材料を用いる場合には局所的過熱を反応媒体中でもたらし、反応生成物の収率および純度がマイナスの影響を受け得ることが判ったからである。触媒基礎材料は過酸化物有機溶液の場合に通例である触媒基礎材料を意味する。通例の触媒基礎材料は例えば貴金属、例えば白金、パラジウム、遷移金属、例えばニッケル、コバルト、ロジウム、それらの酸化物またはこれらの金属または金属酸化物の混合物である。この場合これらの金属は重金属、例えば鉛、ビスマスによって部分的に毒性化されていてもよい。本発明の方法において貴金属または貴金属と遷移金属との混合物を触媒基礎材料として使用するのが有利である。収率は本発明の方法の場合には使用される触媒量に無関係であるが、十分な水素化速度を達成するために上記の触媒を、1時間あたりに供給されるオゾン化生成物の総量を基準として0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%の貴金属量が有利である。

10

20

【0089】

本発明の方法の場合にはオゾン化生成物を還元するために当量の水素が消費される。水素化の際に使用できる水素の量はモル当量から数倍のモル過剰量である。過剰の水素を使用することは如何なる利益ももたらさないが、水素化混合物に水素を十分に供給することを保証するためにだけ必要とされる。

【0090】

本発明の方法において水素化は実質的に無加圧条件のもとで実施することができる。実質的に無加圧条件とは、ここでは、水素化反応器に空気が侵入するのを防止するために従来技術において通例である様に1~約3 barの圧力を意味する。この様にオゾン化生成物の還元は工業的および装置的観点では非常に簡単に実施できる。しかしながら、水素化を20 barまでの圧力で実施しそしてそれによって水素化速度を早めることも可能である。

30

【0091】

還元分解は一般に発熱的に進行しそして生成物に依存して-10~+150の温度で、本発明の特に有利な実施態様に従い+15~+70、特に有利には+20~+50の範囲内の温度で実施する。

【0092】

水素化の間には2~5のpH値を維持するのが有利である。水素化の過程で酸性の副生成物が僅かな量生じ得るので、場合によっては所望のpH値を達成するために塩基、特に薄い苛性ソーダを計量供給してもよい。

40

【0093】

水素化の終了後に本発明の方法の条件のもとで、全く過酸化物を含まずかつ危険なしに後処理できる、方法生成物の有利なアルコール溶液が得られる。

【0094】

本発明に従う連続水素化のためには、水素を液相中に十分に物質移動することを保証するあらゆる水素化反応器が適する。

【0095】

これは例えば種々の構造の管形反応器、例えば攪拌機付きタンク型反応器、ループ型反応

50

機等がある。適する攪拌機には例えば三つ羽根型攪拌機、インジェクター等がある。しかしながら攪拌されるまたは無攪拌の泡鐘塔、固定床反応器等も使用することができる。

#### 【0096】

この場合、本発明の方法の一つの変法においては、オゾン分解段階から得られる過酸化物含有オゾン分解生成物溶液および水素流を水素化装置に導入する。この場合の水素化装置は例えば三つ羽根型攪拌機を備え例えば攪拌機付き反応機、水素導入導管、水素計量供給機、pH-調整器、温度測定器、冷却器、濾過装置および計量供給ポンプで構成されている。所望の溶剤および使用される触媒、特に好ましくは一体型触媒でないものを最初に導入する。次いで過酸化物溶液を攪拌下に、特に強力攪拌下に連続水素ガスを導入しながら供給する。配量供給の速度によって所望の過酸化物含有量を制御する。場合によっては、pH値の調整のために塩基を同時に導入してもよい。反応溶液の容量は濾過装置を通して状態調整流出によって一定に維持し、その際に流出される溶液の過酸化物含有量を連続的に監視する。この場合、分離された溶液の過酸化物含有量は0.01モル/L以下にある。触媒の分離はここでは従来技術と反対に省かれる。何故ならば触媒は濾過装置を適当に選択した場合に生成物溶液で運び出されることがなく、反応容器中に再び戻されるからである。従って特に適する濾過装置は、例えば焼結管の形態の金属フリットを備えているかまたは浸漬された金属フリットを備えた交差流濾過装置(cross-flow filtration apparatuses)である。

10

#### 【0097】

本発明によるプロセス制御の結果として、化学的毒を生じることがないので数年にわたって触媒を使用することができる。機械的摩耗だけが数年の間使用するのに問題になった。更に、過酸化物は迅速にかつ確実に作用している。

20

#### 【0098】

段階b)は連続的にも不連続的にも実施することができる。

#### 【実施例1】

#### 【0099】

比較例A：バッチ

a) オゾン化：

吸収塔、分離容器、循環ポンプおよび外部熱交換器よりなる連続循環型装置中に、900gのDMM(225g(DMM)/Lの含有量、1.56モル/Lに相当する)の4Lのメタノール溶液を最初に導入する。温度を外部熱交換器によって-20℃に冷却する。循環量は約220L/時である。

30

#### 【0100】

この溶液を吸収塔中で2500NL/時のオゾン/酸素-流(55g/Nm<sup>3</sup>のオゾン含有量)と接触させそして含まれるオゾンと反応させる。この発熱反応は実質的にただちにおこなわれ、オゾンの全てが吸収される。吸収塔の脚部にある分離容器中で混合物は液相と気相に分離される。

#### 【0101】

オゾン分解の終了後にDMM含有量は約2g/Lであり、出発量の1%に相当する。

#### 【0102】

吸収されたオゾンの量を測定しそして全部で約305gである。これは理論値の102%に相当する。

40

#### 【0103】

b) 水素化

オゾン分解の際に得られた溶液を分けそして計量供給容器を通して、PtO<sub>2</sub>の水素化によって製造される1.5gのPtアダマス触媒を0.5リットルのメタノールに懸濁した懸濁液が最初に導入されそして水素が充填された水素化反応器に、水素化反応器中の過酸化物含有量が初めにおよび全水素化の過程で最高0.1モル/Lとなる様に計量供給器で供給する。強力な攪拌および水素供給のもとで、過酸化物サンプルがネガティブ(negative)マイナスになるまで30～33℃で更に水素化しそしてメタノール性NaOHの添加

50

によって 2 ~ 4 の pH 値に全水素化期間の間調整する。

【0104】

次いで 0.5 リットルの残留分まで水素化反応器の内容物をフリットで吸引濾過し、新たにオゾン化された溶液を配量供給機を通して反応機に供給しそして水素化工程を上記の反応条件のもとで繰り返す。

【0105】

水素化を終了した後に、ポーラログラフ的に測定された 12.125 モル (理論値の 97%) のグリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタール含有量が確認される。更に加工するために、結合した状態で水素化混合物中に存在する NaOH を冷却下に予めに 98% 濃度  $H_2SO_4$  で  $Na_2SO_4$  として沈殿させそして濾過によって分離する。次いでメタノールを回転式蒸発器で除きそして残留物を約 55 および 25 bar で蒸発させる。10  
純粋のグリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタールの収量は 1425 g (11.87 モル) (理論値の 95% の相当する) である。

【実施例 2】

【0106】

a) オゾン化:

実施例 1 の循環型装置中に、実施例 1 に記載した様に 4 L のメタノール性 DMM 溶液をオゾン化する。DMM 含有量が 2 g/L に減少するやいなや、連続的に  $O_3$  を導入した際に、実施例 1 と同じ濃度の別の DMM 溶液を、DMM 含有量が約 2 ~ 3 g/L で一定になる様に供給する。この様にして全部で 16 リットルのメタノール性過酸化物を得、3600  
g の DMM をオゾン化する。

【0107】

吸収された全オゾン量は 1450 g であり、これは理論値の 30.25 当量 (理論値の 121%) である。オゾン消費量は実施例 1 に比較して非常に多く、オゾンは後反応で消費される。

【0108】

b) 水素化

オゾン分解の際に得られた溶液を計量供給容器を通して、1.5 g の Pt が 0.5 L のメタノールに懸濁した懸濁液が最初に導入されそして水素が充填された水素化反応器に、水素化反応器中の過酸化物含有量が初めにおよび全水素化の過程で最高 0.01 モル/L となる様な計量供給速度で供給する。消費された水素は圧力調整によって継続的に補充される。その際に全水素化期間にわたって冷却によって 30 ~ 33 の温度を並びにメタノール性 NaOH の添加によって 2 ~ 3 の pH 値を維持する。水素化反応器が充填されるやいなや、状態をほぼ一定に維持するために、水素化された溶液を浸漬されたフリットを通して継続的に取り出す。その際に過酸化物溶液の計量供給は中断しない。過酸化物含有量は沃素酸化滴定によって継続的に制御する。30

【0109】

水素化を終了した後に、水素化反応器をフリットを通して空にしそして 5100 g (42.5 モル: 理論値の 85%) の、ポーラログラフ的に測定されたグリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタール含有量が確認される。40

【実施例 3】

【0110】

a) オゾン化:

実施例 1 の循環型装置中に、メタノールに 3600 g の DMM を溶解した 16 L の溶液を四回に分けて各 4 L を、DMM 含有量が約 40 g/L に低下するまでオゾン化する。こうして得られた過酸化物溶液を約 -30 に低温冷却して保存する。保存する間に発熱反応も過酸化物含有量の減少ももたらされない。

【0111】

オゾン化の第二段階で、保存した過酸化物溶液を実施例 2 と同様に 2 ~ 3 g/L の DMM 含有量にオゾン化する。この様にして全部で 16 L のメタノール性過酸化物溶液を得る。50

その際に 3 6 0 0 g の D M M がオゾン化される。

【 0 1 1 2 】

吸収された全オゾン量は 1 2 5 2 g ( 2 6 . 1 モル : 理論値の 1 0 4 % に相当する ) である。

【 0 1 1 3 】

b ) 水素化

オゾン分解の際に得られた溶液を、 1 . 5 g の P t が 0 . 5 L のメタノールに懸濁した懸濁液が最初に導入されそして水素が充填された水素化反応器に計量供給容器を通して、水素化反応器中の過酸化物含有量が初めにおよび全水素化の過程で最高 0 . 0 1 モル / L となる様な計量供給速度で供給する。消費された水素は圧力調整によって継続的に補充する。その際に全水素化期間にわたって冷却によって 3 0 ~ 3 3 の温度を並びにメタノール性 N a O H の添加によって 2 ~ 3 の p H 値を維持する。水素化反応器が充填されるやいなや、状態をほぼ一定に維持するために、水素化された溶液を浸漬されたフリットを通して連続的に取り出す。その際に過酸化物溶液の計量供給は中断しない。過酸化物含有量は沃素酸化滴定によって継続的に制御する。

10

【 0 1 1 4 】

水素化を終了した後に、水素化反応器をフリットを通して空にしそして 4 8 モル ( 理論値の 9 6 % ) の、ポーラログラフ的に測定されたグリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタール含有量が確認される。

【 実施例 4 】

20

【 0 1 1 5 】

a ) オゾン化 :

実施例 3 に記載した様な循環型装置中に、メタノールに 3 6 0 0 g の D M M を溶解した 1 6 L の溶液をオゾン化する。ただし D M M 含有量が約 1 2 0 g / L に低下するまで三度おこなう。こうして得られた過酸化物溶液を約 - 3 0 に低温冷却して保存する。保存する間に発熱反応も過酸化物含有量の減少ももたらされない。

【 0 1 1 6 】

オゾン化の第二段階で、保存した過酸化物溶液を実施例 2 と同様に 2 ~ 3 g / L の D M M 含有量にオゾン化する。この様にして全部で 1 6 L のメタノール性過酸化物溶液を得る。その際に 3 6 0 0 g の D M M がオゾン化される。

30

【 0 1 1 7 】

吸収された全オゾン量は 1 2 8 8 g ( 2 6 . 8 モル : 理論値の 1 0 7 % に相当する ) である。

【 0 1 1 8 】

b ) 水素化

オゾン分解の際に得られた溶液を、 1 . 5 g の P t が 0 . 5 L のメタノールに懸濁した懸濁液が最初に導入されそして水素が充填された水素化反応器に計量供給容器を通して、水素化反応器中の過酸化物含有量が初めにおよび全水素化の過程で最高 0 . 0 1 モル / L となる様な計量供給速度で供給する。消費された水素は圧力調整によって継続的に補充する。その際に全水素化期間にわたって冷却によって 3 0 ~ 3 5 の温度を並びにメタノール性 N a O H の添加によって 2 ~ 3 の p H 値を維持する。水素化反応器が充填されるやいなや、状態をほぼ一定に維持するために、水素化された溶液を浸漬されたフリットを通して連続的に取り出す。その際に過酸化物溶液の計量供給は中断しない。過酸化物含有量は沃素酸化滴定によって継続的に制御する。

40

【 0 1 1 9 】

水素化を終了した後に、水素化反応器をフリットを通して空にしそして 2 7 4 8 g = 4 7 . 9 モル ( 理論値の 9 5 . 8 % ) の、ポーラログラフ的に測定されたグリオキシル酸メチルエステル - メタノール半アセタール含有量が確認される。

【 実施例 5 】

【 0 1 2 0 】

50

## a) オゾン化：

実施例 3 に記載した様な循環型装置中に、メタノールに 900 g の DMM を溶解した 4 L の溶液を、DMM 含有量が約 40 g/L に低下するまでオゾン化する。次いでオゾンを供給しながら、更に 225 g/L の濃度の 20 L の溶液を、オゾン化溶液において 40 g ± 2 g/L の DMM 含有量が維持される様に様に計量供給する。装置中の状態は生じる過剰の過酸化溶液を引出しながら一定に維持する。この様にして得られる過酸化溶液を約 -30℃ に低温冷却して保存する。保存する間に発熱反応も過酸化含有量の低下も確認されない。オゾン化の第二段階で、保存された過酸化溶液を実施例 2 と同様に 2 ~ 3 g/L の DMM 含有量までオゾン化する。この様にして全部で 24 L のメタノール性過酸化溶液を得る。その際に 5400 g の DMM がオゾン化される。

10

## 【0121】

吸収された全オゾン量は 1900 g (39.6 モル：理論値の 106% に相当する) である。

## 【0122】

b) 水素化は実施例 4 におけるのと同様に実施する。

## 【0123】

水素化を終了した後に、水素化反応器をフリットを通して空にしそして 8640 g (理論値の 96.0%) の、ポラログラフ的に測定されたグリオキシル酸メチルエステル・メタノール半アセタール含有量が確認される。

## 【実施例 6】

20

## 【0124】

比較例 B：オゾン化をバッチでそして水素化を連続法で実施

## a) オゾン化：

過酸化溶液を実施例 1 と同様にメタノール中でナフタリンをオゾン化することによって製造する。この目的のために 256 g のナフタリンを 4 L のメタノール性溶液の状態でおゾン化する。最初に未溶解のナフタリンはオゾン化の過程で溶解する。

## 【0125】

## b) 水素化

オゾン分解の際に得られた溶液を、1.5 g の Pt が 0.5 L のメタノールに懸濁した懸濁液が最初に導入されそして水素が充填された水素化反応器に計量供給容器を通して、水素化反応器中の過酸化含有量が初めにおよび全水素化の過程で最高 0.01 モル/L となる様な計量供給速度で供給する。消費された水素は圧力調整によって継続的に補充する。その際に全水素化期間にわたって冷却によって 30 ± 2℃ の温度を並びにメタノール性 NaOH の添加によって 2 ~ 4 の pH 値を維持する。水素化反応器が充填されるやいなや、状態をほぼ一定に維持するために、水素化された溶液を浸漬されたフリットを通して取り出す。その際に過酸化溶液の計量供給は中断しない。

30

## 【0126】

水素化を終了した後に、GC によって 220.5 g (理論値の 82.3%) のオルト・フタルアルデヒド含有量を確認する。この溶液を後処理のために H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で pH 1 に調整する。4 時間後にアセタール化が完了する。メタノール性アセタール溶液を過剰の苛性ソーダ溶液に滴加しそしてメタノールを同時に留去する。反応混合物からアセタールを MTBE を用いて 2 度抽出処理しそして溶剤を回転式蒸発器で除く。フタルアルデヒド・ジメチルアセタールの残留物が残る。その重量は 293.3 g であり、理論値の 81.5% に相当する。

40

## 【実施例 7】

## 【0127】

## a) オゾン化：

実施例 1 の循環型装置中に、実施例 2 に記載の様に 4 L の 0.5 モル濃度メタノール性ナフタリン溶液をオゾン化する。ナフタリン含有量が 2 g/L に低下するやいなや、更に 0.5 モルのナフタリン溶液を、O<sub>3</sub> の導入を中断せずに供給し、2 ~ 3 g/L のナフタリ

50

ン含有量に一定に維持する。この様にして全部で 8 L のメタノール性過酸化物溶液が得られ、512 g のナフタリンがオゾン化される。

【0128】

吸収された全オゾン量は 495 g (10.31 モル = 理論値の 129%) である。

【0129】

b) 水素化は実施例 6 におけるのと同様に連続的に実施する。

【0130】

水素化を終了した後に、GC によって 160.7 g (理論値の 60%) のオルト - フタルアルデヒド含有量を確認する。

【実施例 8】

【0131】

a) オゾン化：

実施例 3 に記載される様な循環型装置中に、メタノールに 512 g のナフタリンを溶解した 8 L の溶液をナフタリン含有量が約 20 g/L に低下するまでオゾン化する。こうして得られた過酸化物溶液を低温冷却して約 -30 で保存する。保存する間に発熱反応も過酸化物含有量の減少も確認されない。

【0132】

オゾン化の第二段階で、保存した過酸化物溶液を実施例 2 と同様に 2 ~ 3 g/L のナフタリン含有量にオゾン化する。このようにして全部で 8 L のメタノール性過酸化物溶液を得る。

【0133】

吸収された全オゾン量は 458 g (9.54 モル = 理論値の 119% に相当する) である。

【0134】

b) 水素化：

水素化は実施例 6 におけるのと同様に連続的に実施する。

【0135】

水素化を終了した後に、GC によって 417.9 g (理論値の 78%) のオルト - フタルアルデヒド含有量を確認される。

【実施例 9】

【0136】

比較例 C：

重合を避けるために 0.1 g のハイドロキノン添加したメタノールに 600 g のメチルメタクリレート溶解した 4 L の溶液を実施例 2 と同様に、1 g/L の MMA 含有量までオゾン化しそしてその後に  $\text{CaCO}_3$  に 5% の Pd/Pb の担持したリンドラル (Lindlar) 触媒を用いて pH 5 で水素化する。使用したメチルメタクリレートの一部をオゾン化の際  $\text{O}_2$  - 排ガスによって放出する。オゾン消費量は 266 g で理論値の 92% だけである。水素化の後に溶液に含まれるピルビン酸メチルは 528 g (使用したメチルメタクリレートを基準として理論値の 86.3%) と測定される。

【実施例 10】

【0137】

循環装置に、2 g/L のメチルメタクリレートの濃度の 1.5 L のメタノールの最小量を最初に導入しそして同時にオゾン化および 150 g/L の濃度の 4 L の MMA 溶液の計量供給を開始し、1 g/L ± 1 g/L の範囲のほぼ一定のメチルメタクリレート (MMA) 含有量を維持する。全部で 603 g のメチルメタクリレートがオゾン化され、オゾン消費量は 283 g (理論値の 98%) である。

【0138】

水素化は実施例 9 と同様に実施する。水素化溶液には 567.8 g のピルビン酸メチルが測定される (理論値の 92.8%)。

【実施例 11】

10

20

30

40

50

## 【0139】

循環装置に、20 g/Lのメチルメタクリレートの濃度の1.5 Lのメタノールの最小量を最初に導入しそして同時にオゾン化および150 g/Lの濃度の8 LのMMA溶液の計量供給を開始し、20 g/L ± 1 g/Lの範囲のメチルメタクリレート(MMA)含有量をほぼ一定に維持する。オゾン化で生じる過酸化溶液をオゾン化の第二段階のために-30で保存する。オゾン化の第二段階で第1段階からの1.5 Lの過酸化溶液を最初に導入しそして約1 g/Lのメチルメタクリレート濃度までオゾン化する。次いで、オゾン化を更に継続する際に第一段階からの過酸化溶液を、メチルメタクリレート濃度が1 g/L ± 1 g/Lに一定に維持される様にオゾン化する。過酸化溶液を装置から装置中の溶液の状態がほぼ一定に維持される様に連続的に取り出す。

10

## 【0140】

全部で1230 gのメチルメタクリレートがオゾン化され、オゾン消費量は562 g(理論値の95%)である。

## 【0141】

水素化は実施例9と同様に実施する。水素化溶液には1148 gのピルビン酸メチルが測定される(使用したメチルメタクリレートを基準として、理論値の91.5%)。

## 【実施例12】

## 【0142】

比較例D:

メチルメタクリレートを実施例9と同様にオゾン化しそして連続的に水素化するが、触媒として3 gのPtO<sub>2</sub>を水素化することによって得られる白金スポンジを使用する。水素化は実施例9におけるのと同様にpH5でおこなう。洗浄溶液を含めて、549 gのメチルメタクリレートを含む4.6 Lのメタノール性溶液を得る。(メチルメタクリレートを基準として理論値の88.1%および使用したオゾンを基準として95.7%)

20

## 【実施例13】

## 【0143】

600 gのメチルメタクリレートを溶解した4 Lの溶液を実施例10と同様にオゾン化しそして実施例12と同様に水素化する。水素化溶液中に580 gのメチルラクトン(使用したメチルメタクリレートを基準として理論値の93%)が測定される。

## 【実施例14】

30

## 【0144】

比較例E:

メタノールに440 gのシクロオクテンを溶解した4 Lの溶液を実施例1と同様にオゾン化する。オゾン化を開始するやいなや、排ガス中に霧の発生が著しく見られる。この霧の発生はオゾン濃度に全く無関係であるが、オゾンなしの純粋の酸素を使用した場合には発生しない。オゾン分解を安全の理由で中断しそして装置を空にして清掃する。

## 【実施例15】

## 【0145】

メタノールに440 gのシクロオクテン(4モル)を溶解した4 Lの溶液を製造する。実施例10に記載の通り1.5 Lのメタノールを最初に導入しそして一度に30 mLのシクロオクテン溶液を計量供給し、約2 g/Lのシクロオクテンが得られる。計量供給は中止しそして次にオゾン化をシクロオクテン溶液の同時的計量供給下に開始する。オゾン化溶液中に2 g/L ± 1 g/Lのシクロオクテン濃度が維持される様な量のシクロオクテンを計量供給する。排ガス中の霧の発生はこの濃度では認められない。オゾン消費量は92 g(理論値の96%)である。

40

## 【0146】

過酸化溶液は実施例2における様に連続的に水素化する。522 gのオクタジアル(使用されるシクロオクテンを基準として理論値の92%)を含有する5.2 Lのメタノール性溶液を得る。この溶液を硫酸でpH1に調整し、夜通し室温で放置しそしてNaOHでpH10に調整する。次いで1 Lの水を添加しそしてメタノールを100の水浴温度

50



で回転式蒸発器を用いて除く。二相残留物から有機相を分離し、水性相を100 mLのMTBEで1度抽出処理し、有機相と一緒にし、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥しそして減圧濾過する。855 gの $\text{Kp}_{30} = 147 \sim 149$  の1, 1, 8, 8-テトラメトキシオクタンが得られる(理論値の91%)。

【実施例16】

【0147】

比較例E:

メタノールに417 g(4モル)のビニルピリジンを溶解した4 Lの溶液を実施例15と同様にオゾン化し、その際にオゾン分解においてビニルピリジン溶液を連続的に計量供給することによって1 L当たり約2 gのビニルピリジン濃度を維持する。この濃度のもとでオゾン吸収はまだ定量的である。オゾン吸収量は196 g(理論値の102%)である。水素化はpH制御せずに20 で、実施例1に記載の様に活性体に4 gの10% Pdを担持した触媒を用いてバッチ式で実施する。生成物溶液をガスクロマトグラフで分析しそしてピリジンアルデヒドの収量347 g(理論値の81%)が測定される。

10

【実施例17】

【0148】

メタノールに834 gのビニルピリジンを溶解した8 Lの溶液を実施例11と同様に1段階では20 g/Lのビニルピリジン濃度で連続的に、第二段階では2 g/Lのビニルピリジン濃度でオゾン化する。オゾン吸収量は380 g(理論値の98.9%)である。得られる過酸化物溶液をpH制御せずに最高20 で、活性体に4 gの10% Pdを担持した触媒を用いて連続的に実施する。生成物溶液をガスクロマトグラフで分析しそしてピリジンアルデヒドの収量720 g(理論値の84%)が測定される。

20

【実施例18】

【0149】

メタノールに417 g(4モル)のビニルピリジンを溶解した4 Lの溶液を実施例16と同様にオゾン化しそして少なくとも $40 \pm 2$  で苛性ソーダを添加せずに、活性体に4 gの10% Pdを担持した触媒を用いてバッチ的に実施する。オゾン吸収量は196 g(理論値の102%)である。オゾン化溶液は、10 mmolの過酸化物含有量を超えない様に水素化装置に供給する。その際に生じるピリジンアルデヒド濃度は1%より小さい。水素化された生成物溶液を過剰の苛性ソーダ水溶液にゆっくり導入し、そしてメタノールを同時に留去する。この段階で水素化で得られたピリジンアルデヒドは不均化反応してヒドロキシメチルピリジン(HMP)をもたらす。得られるアルコール性反応混合物からHMPをMTBEで10度抽出処理し、有機相からMTBEを留去しそして残留物を80 mbar、143 で分別処理する。無色の液体として332.1 g(理論値の76%)の純粋なHMPが得られる。

30

【実施例19】

【0150】

メタノールに1250 g(12モル)のビニルピリジンを溶解した12 Lの溶液を製造し、メタノールにビニルピリジンを溶解した1モル濃度溶液を実施例3と同様にオゾン化し、その際に計量供給によって1リットル当たり20 gのビニルピリジンの濃度を維持する。全部で12 Lの溶液およびそれ故に12モルのビニルピリジンが供給される。導入されたオゾンは全量吸収される。得られる過酸化物溶液を低温冷却して-30 で保存し、更に連続的にオゾン分解するために約2 g/Lのビニルピリジン含有量で使用する。オゾン全吸収量は570 gまたは理論値の98.9%であり、実施例18におけるよりも低い。得られる過酸化物溶液は実施例17と同様に水素化する。実施例18と同様に後処理した後に1024 g(理論値の78.1%)のヒドロキシメチルピリジンが得られる。

40

【実施例20】

【0151】

比較例F:

50

メタノールに 220 g のシクロオクテンを溶解した 4 L の溶液を実施例 1 と同様にオゾン化する。オゾン分解が開始するや否や、著しい霧が排ガス中に生ずる。この霧の発生はオゾン濃度に全く無関係であるが、オゾンなしの純粋の酸素を使用した場合には発生しない。オゾン分解を安全の理由で実施例 14 と同様に中断しそして装置を空にして清掃する。

【実施例 21】

【0152】

メタノールに 220 g (4.07 モル) のシクロオクテンを溶解した 4 L の溶液を製造する。オゾン化を実施例 15 に記載の様に実施し、その際にオゾン分解溶液中に 2 g のシクロオクタジエンの最高濃度を維持する。排ガスにおける霧の発生はこの濃度では観察されない。オゾン消費量は 190 g (理論値の 97.3%) である。

10

【0153】

この過酸化水素溶液を実施例 15 における様に連続的に水素化する。5.2 L のメタノール性溶液が得られる。総収量はオキシム滴定によって測定し、330 g のスクシンジアルデヒド (理論値の 94.3%) である。

【0154】

特徴：この溶液をモル量のトリメチル・オルトホルマートと混合し、硫酸で pH 1 に調整し、室温で夜通し放置しそして NaOH で pH 10 に調整する。次いで 1 L の水を添加しそしてメタノールを 100 の水浴温度で回転式蒸発器で除く。二相残留物から有機相を分離し、水性相を 100 mL の MTBE で 3 度抽出処理し、有機相を一緒にし、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥しそして 15 mbar での減圧下に分別する。

20

【0155】

486.5 g の Kp<sub>15</sub> = 86 ~ 88 の 1, 1, 4, 4 - テトラメトキシブタンが得られる (理論値の 90.5%)。

【実施例 22】

【0156】

比較例 G :

小規模実験において、メタノールにピネンを溶解した 1 モル濃度溶液を製造しそしてオゾン化する。オゾン分解が開始するや否や、著しい霧が排ガス中に発生し、この実験を中止した。オゾン化溶液は霧の発生がもはや認められなくなるまで希釈する。この場合に調整されたピネンの濃度は約 28 g / L (= 0.21 モル / l) である。

30

【実施例 23】

【0157】

メタノールに 400 g のピネンを溶解した 4 L の溶液を実施例 15 における様に 130 g のオゾン (理論値の 92.3%) でオゾン化しそして 30、4.5 の pH で水素化する。水素化溶液中のノピノン含有量はガスクロマトグラフで分析での 363 g (使用したピネンを基準として理論値の 89.6%) と測定される。水素化溶液を 1 l の水と混合し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で pH 5 に調整し、メタノールを蒸留カラムで留去する。得られる二相混合物は約 1200 J / g の発熱ポテンシャルを有する僅かな割合での固体を含有している。それ故にこの混合物を水蒸気を用いて留出物が一相になるまで蒸留しそして留出物中のノピノン含有量は 2 g / L 以下に低下する。留出物を MTBE で 2 度抽出処理し、一緒にした有機相を分別する。356 g の純粋なノピノンが得られる (使用したピネンを基準として理論値の 87.6%)。

40

【実施例 24】

【0158】

メタノールに 900 g (3.94 モル) のブテンジオール (1, 4) ジブチラートを溶解した 4 L の溶液を実施例 15 における様に 191 g のオゾン (理論値の 101%) でオゾン化しそして 30、pH 3.5 で水素化する。水素化溶液中にブチルオキシアセトアルデヒドの含有量は 933.8 g (理論値の 91.0%) と測定される。

【実施例 25】

【0159】

50

比較例 H :

メタノールに 470 g のスルホレンを溶解した 4 L のメタノール性溶液を実施例 1 と同様に < 2 g / L のスルホレン含有量までオゾン化しそしてその後に実施例 2 における様に 2 g のアダムス触媒を用いて pH 3.5 で水素化する。オゾン消費量は 189 g (理論値の 99%) である。触媒の分離後に 568 g (理論値の 95.1%) の 3 - チアグルタルアルデヒド - 3, 3 - ジオキシドの含有量がオキシム滴定で判った。

【実施例 26】

【0160】

940 g のスルホレンの 8 L のメタノール性溶液を実施例 15 と同様に < 2 g / L のスルホレン含有量までオゾン化しそしてその後に同じ実施例における様に 2 g のアダムス触媒を用いて pH 3.5 で水素化する。オゾン消費量は 388 g (理論値の 101.6%) であり、従って実施例 25 におけるよりもいくらか多い。

10

【0161】

触媒の分離後に 1140 g の 3 - チアグルタルアルデヒド - 3, 3 - ジオキシド (理論値の 94.8%) の含有量がオキシム滴定で判った。

【実施例 27】

【0162】

比較例 I :

メタノールに 300 g の 2, 5 - ジヒドロフラン (4.28 モル) を溶解した 4 L の溶液を実施例 1 と同様に 163 g のオゾンを用いてオゾン化しそして 30、pH 3.5 で連続的に水素化する。ジヒドロフランの一部をオゾン分解の間に排ガス流で排出する。

20

【0163】

水素化溶液中の 3 - オキサグルタルアルデヒドの含有量は 321 g (理論値の 73.5%) とオキシム滴定で判った。

【実施例 28】

【0164】

メタノールに 600 g の 2, 5 - ジヒドロフラン (4.28 モル) を溶解した 8 L の溶液を実施例 2 と同様に 398 g のオゾン (理論値の 96.9%) でオゾン化しそして 30、pH 3.5 で連続的に水素化する。排ガス中のジヒドロフランの含有量は使用量の 2% 以下である。

30

【0165】

水素化溶液中の 3 - オキサグルタルアルデヒドの含有量をオキシム滴定で 833 g (理論値の 95.3%) と測定された。

【実施例 29】

【0166】

比較実験 : 循環型装置での PDC のバッチ法

オゾン化 :

吸収塔、分離容器、循環ポンプおよび外部熱交換器よりなる連続循環型装置中に、240 g のキノリン (6 重量%、0.464 モル / kg に相当する) の 4 kg の水溶液および 330 g の濃硫酸を最初に導入する。温度を外部熱交換器によって 0 ~ +3 に冷却する。循環量は約 220 L / 時である。

40

【0167】

この溶液を吸収塔中で 2500 NL / 時のオゾン / 酸素 - 流 (96 g / Nm<sup>3</sup> のオゾン含有量) と接触させそして含まれるオゾンと反応させる。オゾンは全量吸収される。排ガス中の未反応オゾン濃度はバッチの始めまで 26 g / Nm<sup>3</sup> (27% の未反応オゾンに相当する) でありそしてバッチの終わりには 61 g / Nm<sup>3</sup> (63.5% の未反応オゾンに相当する) である。吸収塔の脚部にある分離容器中で混合物を液相と気相に分離する。

【0168】

オゾン分解の終了後にキノリン含有量は約 0.7 g / L であり、出発量の 1.1% に相当する。

50

## 【0169】

吸収されたオゾンの量を測定しそして全部で約 194 g である。これは理論値の 111 % に相当する。

## 【0170】

酸化：

オゾン分解の際に得られた溶液を 2 ~ 5 で 210 g の + 5 に冷却された 30 % 濃度  $H_2O_2$  と混合する。反応熱によって温度がゆっくり上昇しそして冷却によて 20 以下に維持する。反応の間に既に PDC が析出し始める。8 時間後に反応が完了する。

## 【0171】

pH 値を 1.5 に調整しそして反応混合物を 0 に冷却する。沈殿する PDC をヌッチェで濾過し、メタノールで洗浄しそして減圧下に 40 で重量が一定するまで乾燥する。結晶質 PDC の収量は 217 g であり、これは理論値の 71 % に相当する。母液中には更に 30 g が含まれている。

## 【0172】

母液をその容積の 1 / 3 に蒸発濃縮する。0 に冷却し、濾過しそして乾燥した後に、更に 24 g の PDC (理論値の 8 %) が得られる。従って、単離される PDC の収量は 241 g (キノリンを基準として算出して、理論値の 79 %) である。全収量は 247 g (81 %) である。

## 【実施例 30】

## 【0173】

オゾン分割を伴う 2 つの泡鐘塔で連続的に行なう

2 つの泡鐘塔 (長さ 2000 mm、直径 100 mm、全容積 15.7 L) でオゾン化する。この装置を第一の泡鐘塔にキノリン溶液を計量供給するための計量供給ポンプおよび第一の泡鐘塔からの既にオゾン化された溶液を第二の泡鐘塔に計量供給するための別の計量供給ポンプを装備している。各泡鐘塔は新鮮なオゾンを計量供給するための装置を備えている。

## 【0174】

予備調製：二つの泡鐘塔にそれぞれ 12 kg のキノリンの硫酸性水溶液 (実施例 29 と同じ濃度) を充填する。次いで第一の泡鐘塔に 15 g / L のキノリン含有量までオゾンを導入し、1 g / L のキノリン含有量まで第二の泡鐘塔に導入する。ガス量はそれぞれ 10  $Nm^3$  / 時であり、圧力は 5.3 bar (絶対圧) でそしてオゾン含有量は 110 g /  $Nm^3$  である。

## 【0175】

連続運転：(キノリン濃度の低い) 第二の泡鐘塔に 3.5  $Nm^3$  / 時のオゾンガスを、第一の泡鐘塔には 10  $Nm^3$  / 時のオゾンガスを導入する。キノリン濃度は第一の泡鐘塔から第二の泡鐘塔に反応溶液を計量供給することによって 0.8 ~ 1 g / L に維持し、第一の泡鐘塔から取り出された反応溶液は同じ容量の新鮮なキノリン溶液に交換され、第二の泡鐘塔からオゾン化された溶液の相応する量を取り出されることによってそこでの液体容量は同様に一定に維持される。数時間後でも、第一の泡鐘塔においては、12 g (キノリン) / L の同じままの濃度に調整されている。第一の泡鐘塔では使用したオゾンの 97 % が反応し、第二の泡鐘塔では使用したオゾンの 95 % が反応する。PCD の沈殿は認められない。泡鐘塔中のキノリン濃度の比は反応するオゾン量の比に相当に正確に相応する。

## 【0176】

オゾンの消費量を測定すると、理論値の約 107 % である (キノリンを基準として算出)。従ってオゾン消費量は加圧下でのバッチ法の場合の消費量よりも僅かに多いだけである。

## 【0177】

連続運転中にその始めおよび終わりにそれぞれ 1 kg の試料をサンプリングし、この試料を実施例 3 におけるのと同様に  $H_2O_2$  を用いて酸化しそして後処理する。

## 【0178】

10

20

30

40

50

単離した P D C の収量は連続実験の始めに 5 8 . 8 g / k g ( 試料 : 7 7 % ) および 6 . 1 g / k g ( 試料 : 8 % ) ( 単離された全収量 : 8 5 % に相当する ) であり、終わりに 5 8 . 4 g / k g ( 試料 : 7 6 . 5 % ) および 6 g / k g ( 試料 : 7 . 8 % ) ( 単離された全収量 : 8 4 . 3 % に相当する ) 。

【実施例 3 1】

【0 1 7 9】

比較例 : P D C を循環型装置で連続的に

実施例 2 9 におけるのと同じ循環装置を連続的に運転する :

キノリンの硫酸性水溶液 k 4 g ( 組成 : 実施例 2 9 と同様に、6 重量 % のキノリン、9 . 1 重量 % の硫酸、残量の水 ) を 2 5 0 0 N L の  $O_2 / O_3$  にて 1 0 0 g (  $O_3$  ) /  $N m^3$  でバッチ法で、キノリン含有量が 0 . 9 g / L に低下するまでオゾン化する。次いで同じガス量およびオゾン濃度を用いて更にオゾン化しそしてキノリン濃度を硫酸性キノリン水溶液の計量供給によって 0 . 7 g / L ~ 0 . 9 g / L に維持する。排ガスは連続法の始めから 6 3 g (  $O_3$  ) /  $N m^3$  を含有しており、実験の終わりには 5 9 g (  $O_3$  ) /  $N m^3$  を含有している。オゾン消費量を測定すると、キノリンを基準とする理論値の 2 3 0 % であった。このことは大規模な副反応および分解生成物の後続反応を推定させる。最後に P D C が溶液から沈殿し、それが吸収塔を閉塞させる。

10

【0 1 8 0】

連続運転の始めにおよび P D C の沈殿より前で終わ頃に 1 k g の試料を取り、これらの試料を実施例 2 9 におけるのと同様に  $H_2 O_2$  を用いて酸化する。

20

【0 1 8 1】

単離された P D C の収量は始めには 5 1 . 3 g / k g ( 試料 ) および 5 . 3 g / k g ( 試料 ) ( 単離した総収量 : 7 4 % に相当する ) でありそして終わり頃には 4 7 . 2 g / k g ( 試料 ) および 5 . 1 g / k g ( 試料 ) ( 単離した総収量 : 6 8 . 5 % に相当する ) である。

## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/072518 A2(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 45/40,  
67/00, 69/716, 69/731, 67/333, 67/31, 69/58, C07D  
213/4848, A-4060 Leonding (AT). ZIMMERMANN, Curt  
[AT/AT]; Marbach 57, A-4312 Rie in der Riedmark (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01478

(74) Anwalt: KLOSTERMANN, Ingrid; DSM Fine Chemi-  
cals Austria Nig GmbH & Co KG; St. Peter-Strasse 25,  
A-4021 Linz (AU).(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Februar 2002 (13.02.2002)(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DM, DZ, EC, EE, GE, GI, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM,  
PH, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 370/01 9. März 2001 (09.03.2001) AT(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG  
GMBH & CO KG [AT/AT]; St.Peter-Strasse 25, A-4021  
Linz (AT).Veröffentlicht:  
ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOIMSTEIN,  
Engelbert [AT/AT]; Schülerplatz 22, A-4070 Elferding  
(AT). SAJOTOS, Alexander [AT/AT]; HartackerstrasseZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONOCARBONYL COMPOUNDS OR BISCARBONYL COMPOUNDS OR HY-  
DROXYL COMPOUNDS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO- ODER BISCARBONYL- ODER HYDROXYLVERBIN-  
DUNGEN(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monocarbonyl compounds or biscarbonyl compounds or hydroxyl  
compounds by ozonizing unsaturated organic carbon compounds that, per molecule, have one or more olefinic or aromatic double  
bonds, which can be cleaved by ozone, and by subsequently processing the ozonization products. According to the inventive method,  
unsaturated organic carbon compounds that, per molecule, have one or more olefinic or aromatic double bonds, which can be cleaved  
by ozone, are: (a) in 1 to 2 steps, continuously reacted with ozone in stoichiometric quantities or in excess while using counter  
educt currents and being in an organic solvent or in an aqueous solution inside a device, which consists of one to two absorption  
apparatuses, of devices for carrying away reaction heat, and of devices for separating the gas and liquid phases, and; (b) the peroxides  
resulting therefrom are, according to reaction parameters from step (a), converted into the corresponding monocarbonyl compounds  
or biscarbonyl compounds or hydroxyl compounds either by continuous or discontinuous hydrogenation, oxidation or heating.(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen durch Ozonisierung  
von ungesättigten organischen Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinischen aromatischen  
Doppelbindungen im Molekül aufweisen und anschließend Aufarbeitung der Ozonisierungsprodukte, wobei ungesättigte organi-  
sche Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindung im Molekül  
aufweisen, (a) in einem organischen Lösungsmittel oder in einer wässrigen Lösung in 1 bis 2 Schritten kontinuierlich in einer Vor-  
richtung bestehend aus ein bis zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme und Vorrichtungen zum  
Trennen von Gas- und Flüssigphase, mit gegenläufigen Eduktströmen mit Ozon in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuss  
umgesetzt und (b) die dabei entstehenden Peroxide in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern aus Schritt (a) entweder durch  
kontinuierliche oder diskontinuierliche Hydrierung, Oxidation oder Erwärmen in die entsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder  
Hydroxylverbindungen überführt werden.

WO 02/072518 A2

#### Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen aus ungesättigten organischen Kohlenstoffverbindungen mit einer oder mehreren olefinischen oder aromatischen Doppelbindungen im Molekül.

Die Ozonolyse von Olefinen liefert auf umweltfreundliche Weise Carbonylverbindungen, wie Aldehyde oder Ketone, oder, je nach den Aufarbeitungsbedingungen, deren Halbacetale, Acetale oder Ketale, sowie Hydroxylverbindungen, die wertvolle Ausgangsstoffe in der präparativen, organischen Chemie darstellen.

Die Herstellung von Carbonyl- oder Hydroxylverbindungen aus organischen Verbindungen, die als Strukturelement eine oder mehrere C = C-Doppelbindungen im Molekül aufweisen, mittels eines zweistufigen Ozonolyse- und Reduktionsprozesses ist bekannt. Bei der Durchführung dieser Methode wird in der ersten Stufe zur Erzielung einer möglichst vollständigen Ozonisierung der Doppelbindung meistens mit einem Ozonüberschuß gearbeitet. Die in der zweiten Stufe folgende reduktive Spaltung bereitet immer wieder Schwierigkeiten, da die peroxidhaltigen Ozonisierungsprodukte instabil sind und in Abwesenheit von metallischen Hydrierkatalysatoren besonders leicht Umlagerungen oder Zersetzung erfahren, bevor sie zu den entsprechenden Carbonylverbindungen reduziert werden können. Außerdem werden bei Edelmetallkatalysatoren bei längerem Kontakt mit peroxidhaltigen Lösungen Aktivitätsverluste des Katalysators beobachtet, sodass die Lösungen bei der reduktiven Spaltung durch Hydrierung in der Regel nicht gänzlich peroxidfrei werden und neben Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Endprodukte auch Ausbeuteverluste und eine Explosionsgefahr hingenommen werden müssen.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wird in US-PS-3 145 232 ein Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen empfohlen, bei der die reduktive Spaltung nach der Ozonolyse bei Temperaturen unterhalb von -40°C in Anwesenheit eines Trialkylphosphits durchgeführt wird. Neben dem apparativen Aufwand zur Herstellung der extrem tiefen Reaktionstemperaturen erfordert eine solche Reaktionsführung die Verwendung von ab-

solut wasserfreien Lösungsmitteln, da die Trialkylphosphite in wasserhaltigen Lösungsmitteln äußerst rasch hydrolysiert werden. Außerdem bereitet die Abtrennung der freien Carbonylverbindungen von den bei der Reduktion entstehenden Phosphatestern erhebliche Schwierigkeiten.

Da nachgewiesen wurde, dass sich tiefe Reaktionstemperaturen nachteilig auf die Aktivität der eingesetzten Reduktionsmittel auswirken und deshalb Ausbeuteverluste entstehen, wird nach einem Verfahren zur Herstellung von aliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden, wie es in US-PS-3 637 721 beschrieben ist, zwar die Ozonolyse der C=C-Doppelbindung bei -50°C durchgeführt, während die Reaktionstemperaturen im Verlaufe der reduktiven Spaltung der Ozonisierungsprodukte mit aromatischen oder aliphatischen Disulfiden bis auf 50°C gesteigert wird. Beim genannten Verfahren gestaltet sich aber die Abtrennung der bei der Reduktion als Begleitprodukte entstehenden Sulfoxide, beispielsweise Dimethylsulfoxid, von den als Verfahrensprodukte entstehenden Aldehyden als äußerst schwierig und ist in vielen Fällen ohne Derivatisierung der Aldehyde überhaupt undurchführbar.

In US-PS-3 705 922 oder DE-OS-2 514 001 ist schließlich die Herstellung von Carbonylverbindungen mittels eines Ozonolyse- und Reduktionsverfahrens beschrieben, bei dem die als Ausgangsmaterial dienenden ungesättigten Verbindungen mit einem Überschuss an Ozon umgesetzt und die dabei gebildeten Ozonisierungsprodukte durch katalytische Hydrierung reduktiv gespalten werden. Dabei muss überschüssiges Ozon aber vor der reduktiven Aufspaltung zum Schutz des Hydrierkatalysators vor Aktivitätsverlusten durch Spülung der Reaktionslösung mit einem Inertgas, beispielsweise mit Stickstoff, in einem eigenen Arbeitsgang wieder entfernt werden.

Zur Durchführung der Hydrierung setzt man dann dem bei der Ozonolyse gebildeten Reaktionsgemisch den Katalysator, der bevorzugt ein Edelmetallkatalysator ist, direkt zu und leitet bis zur Sättigung Wasserstoff ein.

Da Edelmetallkatalysatoren bei längerem Kontakt mit organischen Peroxiden deaktiviert werden, hängt bei den bekannten Verfahren die Ausbeute bei der Hydrierung von der Menge des jeweils eingesetzten Hydrierkatalysators ab. Wie aus einem Vergleich der



Beispiele in US-PS-3 705 922 hervorgeht, nimmt die Ausbeute trotz entsprechend verlängerter Reaktionszeit um etwa 10 % ab, wenn bei gleicher Ansatzgröße anstelle von 0.5 g nur 0.2 g eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators verwendet werden. In den genannten Druckschriften finden sich aber auch keine Angaben über die Möglichkeiten zur Regenerierung oder Wiederverwendung der eingesetzten Edelmetallkatalysatoren nach Beendigung der Hydrierung.

Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen, deren Halbacetalen, Acetalen oder Ketalen durch Ozonolyse und Reduktion, die obige Nachteile vermeiden sollen und die in technischem Maßstab durchgeführt werden, sind in EP-B-0 146 784 oder EP-B-0 147 593 beschrieben. Gemäß der Offenbarung dieser beiden Patentschriften werden Verbindungen, die olefinische Doppelbindungen aufweisen, in einem niedrigen aliphatischen Alkohol bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C mit der äquivalenten Menge Ozon umgesetzt, worauf die peroxidische Reaktionslösung in eine Suspension eines Hydrierkatalysators unter Zugabe von Wasserstoff in einer solchen Weise eingespeist wird, dass in der Reaktionsmischung eine Peroxidkonzentration von 0,1 Mol/l nicht überschritten wird. Da bei dieser Art der Reaktionsführung saure Nebenprodukte entstehen, die den Katalysator vergiften und rasch deaktivieren würden, muss der pH-Wert der Reaktionsmischung durch Zugabe einer Base kontrolliert werden.

Bei den bisher bekannten Verfahrensvarianten werden sowohl der Ozonolyseschritt als auch die Hydrierung batchweise durchgeführt. Auch der zumeist verwendete Ozonüberschuss wirkt sich bei diesen Verfahren negativ aus, da dieser beispielsweise vor dem Hydrierungsschritt mittels Inertgas ausgeblasen werden muss.

In DE 27 13 863 ist eine kontinuierliche Ozonolyse, insbesondere von langkettigen bzw. höher molekularen Verbindungen, wie Olefine, Ölsäure oder Linolsäure, in Gegenwart von Wasser beschrieben. Das Wasser wird dabei anstelle eines externen Kühlkreislauf verwendet und dient somit zur in situ Abführung der Reaktionswärme. Dieses Verfahren ist lediglich für schnellreagierende Substrate, wie Ölsäure und nur für wässrige Systeme, nicht aber für rein organische Systeme, die aber in der Mehrzahl in der Ozonolyse verwendet werden.

Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, dass die den bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile gemäß der vorliegenden Erfindung durch ein einfaches und ökonomisches Verfahren vermieden werden können, bei dem man in einer kontinuierlichen Fahrweise eine ungesättigte organische Kohlenstoffverbindung mit einer oder mehreren olefinischen oder aromatischen Doppelbindungen, trotz bekannter Nachteile, mit einem Ozonüberschuss umsetzt und anschließend die peroxidhaltigen Ozonisierungsprodukte, ebenfalls in einer kontinuierlichen Fahrweise, in verdünnter Lösung bei einer niedrigen Konzentration an Peroxiden durch katalytische Hydrierung rasch reduktiv spaltet oder mittels Oxidation oder einfachem Erwärmen in die gewünschten Endprodukte überführt.

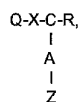
Im Vergleich zu den bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung durch die kontinuierliche Prozessführung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Weg Carbonyl- oder Hydroxylverbindungen in vergleichbarer Ausbeute und Reinheit, wobei sich insbesondere die gleichbleibenden und einfach zu kontrollierenden Parameter, die im geringeren Ausmaß benötigte Überwachung und der geringere Peroxidgehalt in der Anlage als besonders vorteilhaft erweisen. Die Katalysatoren werden beim erfindungsgemäßen Verfahren geschont und in keiner Weise während einer längeren Betriebsdauer chemisch vergiftet, sodass sie erstens über Jahre stabil bleiben und zweitens auch ohne Regenerierung und Aufarbeitung bei der Wiederverwendung keinen merkbaren Aktivitätsverlust zeigen. Alle diese vorteilhaften Eigenschaften waren im Hinblick auf den Stand der Technik nicht zu erwarten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen durch Ozonisierung von ungesättigten organischen Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindungen im Molekül aufweisen und anschließend der Aufarbeitung der Ozonisierungsprodukte, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ungesättigte organische Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

- a) in einem organischen Lösungsmittel oder in einer wässrigen Lösung in 1 bis 2 Schritten kontinuierlich in einer Vorrichtung bestehend aus ein bis zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme und Vorrichtungen zum Trennen von Gas- und Flüssigphase, mit gegenläufigen Eduktströmen mit Ozon in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuss umgesetzt und
- b) die dabei entstehenden Peroxide in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern aus Schritt a) entweder durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Hydrierung, Oxidation oder Erwärmen in die entsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen überführt werden.

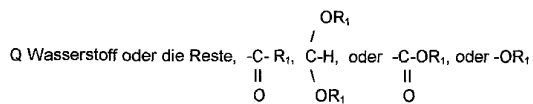
Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Vielzahl von unterschiedlichsten Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen hergestellt werden.

Beispiele dafür sind Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen der allgemeinen Formel I



worin

Z entweder OH oder O bedeutet und A für Z gleich OH eine Einfachbindung und für Z gleich O eine Doppelbindung darstellt



bezeichnet, wobei  $R_1$  H bedeutet oder für einen Esterteil steht, der sich von chiralen oder nicht chiralen, primären, sekundären oder tertiären Alkoholen ableitet,

X einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder zweiwertigen, aliphatischen Alkyl- oder Alkylidenrest mit 1 bis 50 C-Atomen, wobei dieser Alkyl- oder Alkylidenrest durch eine oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein kann; einen gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkyl- oder Alkylidenrest mit 2 bis 50 C-Atomen, wobei eine oder mehrere der  $-CH_2$ -Gruppen der Alkyl- bzw. Alkylidenkette durch ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom, ein Schwefelatom oder eine  $-SO_2$ -Gruppe ersetzt ist; einen Rest der Formel  $-(CH_2)_m-O-CO-(CH_2)_p$ , wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und p eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann; einen Phenyl- oder Phenylidenrest, wobei dieser Phenyl- oder Phenylidenrest durch eine oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein kann; einen ein- oder zweiwertigen Alkylarylen- oder Alkylidenarylenrest mit 7 bis 50 C-Atomen, wobei diese Reste durch eine oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein können; einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclen mit einem oder zwei Heteroatomen im Ring oder eine Einfachbindung zwischen zwei benachbarten C-Atomen bedeutet, und

R Wasserstoff, einen  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkylrest,  $-OR_1$  oder den

Rest  $-C(=O)OR_1$  bezeichnet,

oder X und R gemeinsam einen mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bilden, der ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituiert sein kann.

Unter Esterteil der sich von chiralen oder nicht chiralen Alkoholen ableitet, sind Ester von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen zu verstehen. Ester von primären Alkoholen leiten sich bevorzugt von Methanol, Ethanol, Butanol, Propanol oder Hexanol ab. Es-

ter von sekundären oder tertiären Alkoholen leiten sich bevorzugt von acyclischen, monocyclischen, bicyclischen Terpenalkoholen, von acyclischen, monocyclischen, tricyclischen Sesquiterpenalkoholen, Di- oder Triterpenalkoholen, die gegebenenfalls substituiert sein können, ab.

Als Substituenten, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind eignen sich beispielsweise folgende Gruppen:

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- Alkyl- oder Alkoxy- oder Alkylalkoxygruppen, wie etwa Methyl-, Ethyl-, i-Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Butoxy-, Hexoxy- Methoxymethyl-, Methoxyethyl-, Ethoxymethyl-, Ethoxyethyl-, u.s.w.;

Nitro-, Halogen-, Hydroxyl-, CN-, CONH<sub>2</sub>-, Carboxyl-, Carbonsäureester-, Amino-, SO<sub>3</sub>H-Gruppen, u.s.w..

Herstellbare Verbindungen sind beispielsweise Benzaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, p-Tolualdehyd, Pyridin-4-aldehyd, Pyridin-2-aldehyd, Nonanal, Acetoxyacetaldehyd, Brenztraubensäuremethyl- oder ethylester,  $\alpha$ -Ketobuttersäureethylester, Mesoxalsäurediethylester, 3,3-Dimethoxypropanal, 3,3-Di-n-butoxypropanal, Succindialdehyd, Adipinaldehyd, 1,8-Octandial, 3-Thiaglutaraldehyd-3,3-dioxid, Homophthalaldehyd, 1,6-Hexandial-3,4-dicarbonsäuredimethylester, o-Phthalaldehyd, 3-Oxaglutaraldehyd, Glyoxylsäuremethylester-Methanolhalbacetal, Glyoxylsäure-n-butylester-Methanolhalbacetal, Glyoxylsäure-n-octylester-Methanolhalbacetal, Glyoxylsäurementhylester, Glyoxylsäureborneylester, Glyoxylsäurefenchylester, Glyoxylsäure-8-phenylmenthylester, 2-Sulfobenzoesäure, 4-Nitro-2-Sulfobenzoesäure, 4-Nitro-2-sulfobenzaldehyd, 4-Aminobenzoesäure, Terephthalsäure, unsubstituierte oder in Position 4 und/oder 5 und/oder 6 durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen Hydroxyl oder Nitro substituierte 2,3-Pyridindicarbonsäuren, 2-Acetylnicotinsäure, Nopinon, Hydroxymethylpyridine, Methylactat, Butyroxycetaldehyd u.s.w.

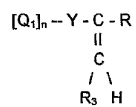
Als Ausgangsverbindungen für die Ozonisierung kommen ungesättigte, organische Kohlenstoffverbindungen mit einer oder mehreren durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindungen im Molekül in Frage.

WO 02/072518

8

PCT/EP02/01478

Dies sind beispielsweise ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel II

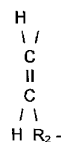


worin n 0 oder 1 ist, Q<sub>1</sub> Wasserstoff oder die Reste



bezeichnet, wobei R<sub>1</sub> wie oben definiert ist,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen unsubstituierten oder einen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituierten Phenyl- oder Pyridylrest, oder für einen -COOR<sub>1</sub>-Rest stehen, oder einen Rest der Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> bedeuten, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und p eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann, oder, falls n 1 ist und Q<sub>1</sub> den Rest



darstellt, stehen  $R_2$  und  $R_3$  zusammen für eine Einfachbindung zwischen zwei benachbarten C-Atomen, oder für einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen falls Y einen o-Phenylrest oder einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen und R ein Wasserstoffatom bedeutet,

ansonsten Y dieselbe Bedeutung wie X in Formel I hat, falls n 1 bedeutet, oder falls n für 0 steht, entweder Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit  $R_3$  bzw. mit  $R_3$  und der C=C-Doppelbindung, einen gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 1 bis 50 C-Atomen, der durch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel durchbrochen sein kann, oder Y mit  $R_3$  und der C=C-Doppelbindung einen gegebenenfalls substituierten mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen, der ein oder 2 Heteroatome aus der Gruppe S, N oder O enthalten kann, bedeutet, oder Y und R gemeinsam einen mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bilden, der ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituiert sein kann

und R wie in Formel I definiert ist.

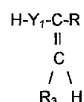
Geeignete Substituenten sind wiederum  $C_1$ - $C_{20}$ - Alkyl- oder Alkoxy- oder Alkylalkoxygruppen, wie etwa Methyl-, Ethyl-, i-Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Butoxy-, Hexoxy-, Methoxymethyl-, Methoxyethyl-, Ethoxymethyl-, Ethoxyethyl-, u.s.w.;

Nitro-, Halogen-, Hydroxyl-, CN-,  $CONH_2$ -, Carboxyl-, Carbonsäureester-, Amino-,  $SO_3H$ -Gruppen, u.s.w..

Als Ausgangsprodukte können demnach solche Verbindungen der Formel II zu den dementsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen der Formel I umgesetzt werden, bei denen beispielsweise für Y unter einem aliphatischen Rest, beispielsweise ein zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei ein  $-CH_2$ -Rest in der aliphatischen Kette durch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, oder durch den  $-SO_2$ -Rest ersetzt sein kann, zu verstehen ist.

Als Beispiel für einen araliphatischen Rest sind Aralkylen-, Alkylarylen- oder Alkylenarylenreste mit beispielsweise 7 - 50, bevorzugt 7 - 20 Kohlenstoffatomen, zu verstehen. Beispiel für einen aromatischen Rest ist beispielsweise ein Phenylrest und für einen heteroaromatischen Rest ein zweiwertiger Rest eines beispielsweise mono- oder bicyclischen Heterocyclus mit einem oder zwei Heteroatomen im Ring, wobei die Ringe bevorzugt fünf- oder sechsgliedrig sind. Die vorgenannten Reste können noch durch eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, beispielsweise durch Alkyl-, Alkoxy- oder Alkoxy-carbonylgruppen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder durch Nitrogruppen substituiert sein.

In bevorzugter Weise werden ungesättigte Verbindungen der Formel IIa



in der

R wie in Formel I und R<sub>3</sub> wie in Formel II definiert ist und

Y<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> gleich sind und beide den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> mit m gleich 1 oder 2 und p gleich 1, 2 oder 3 bedeuten, oder

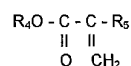
Y<sub>1</sub> zusammen mit Wasserstoff einen gegebenenfalls in ortho- und/oder meta- und/oder para-Stellung substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Heteroarylrest mit einem Heteroatom im Ring, besonders bevorzugt aber den para-Nitrophenyl-, p-Tolyl, 2- oder 4-Pyridinylrest oder gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung einen gegebenenfalls substituierten mono- oder bicyclischen Heterocyclus, wie beispielsweise unsubstituiertes oder substituiertes Chinolin oder Indol, darstellt, oder in der Y<sub>1</sub> und R gemeinsam einen bicyclischen Rest mit 4 bis 10 C-Atomen bilden, der ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substitu-



iert sein kann zu den dementsprechend bevorzugten Carbonyl- bzw. Hydroxylverbindungen umgesetzt.

Beispiele für ungesättigte Verbindungen der Formel IIa sind Butendiol(1,4)dibutyrat, para-Nitro- oder para-Methylstyrol, 2- oder 4-Vinylpyridin, Chinolin, 8-Methylchinolin, 3-Ethyl-8-methylchinolin, Indol, Thiophendioxid, Stilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Vinylendianilin, 4,4'-Vinylendipyridin, 4,4'-Stilbendicarbonsäure,  $\beta$ -Pinen.

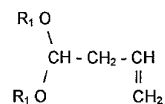
Bevorzugt werden auch ungesättigte Verbindungen der Formel IIb



in der

$R_4$  Methyl oder Ethyl und  $R_5$  Methyl, Ethyl oder den Ethoxycarbonylrest bezeichnen, zu den dementsprechend bevorzugten Carbonylverbindungen umgesetzt. Ganz besonders bevorzugt umgesetzt werden Verbindungen in denen  $R_4$  und  $R_5$  Methyl bedeutet. Beispiele für Ausgangsverbindungen der Formel IIb sind Methylmethacrylat, Alkylacrylsäureethylester oder Diethylmethylenmalonat.

Eine weitere bevorzugte Gruppe an Ausgangsprodukten zur Herstellung der dementsprechend bevorzugten Carbonylverbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formel IIc



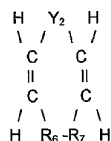
WO 02/072518

12

PCT/EP02/01478

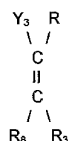
in der  $R_1$ , wie in Formel I definiert ist. Beispiele für Verbindungen der Formel IIc sind 4,4-Dimethoxybuten oder 4,4-Di-n-butoxy-buten.

Weiters werden in bevorzugter Weise Verbindungen der Formel IId

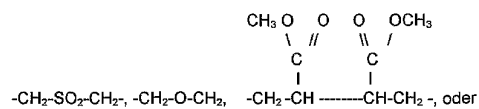


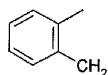
in der  $Y_2$  einen o-Phenylenrest oder einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen und  $R_6$  und  $R_7$  gemeinsam eine Einfachbindung zwischen den benachbarten C-Atomen oder einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, zu den dementsprechend bevorzugten Dialdehyden der Formel I umgesetzt. Beispiele für Verbindungen der Formel IId sind Naphthalin oder Cyclooctadien (1,5).

Schließlich wird in bevorzugter Weise eine weitere Gruppe von ungesättigten Verbindungen der Formel IIe



in der, wenn R und  $R_3$  jeweils H bedeuten,  $Y_3$  und  $R_8$  zusammen einen Alkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen oder die Reste





bedeuten, zu den dementsprechend bevorzugten

Dialdehyden der Formel I umgesetzt, beziehungsweise wenn R und R<sub>3</sub> jeweils COOR<sub>4</sub> und Y<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> H bedeuten zu den dementsprechend bevorzugten Glyoxylsäureestern, deren Halbacetale oder Monohydrate der Formel I.

Beispiele für Verbindungen der Formel IIe sind Cyclohexen, Cycloocten, Cyclododecen, Sulfolen, Inden, Tetrahydrophthalsäuredimethylester oder 2,5-Dihydrofuran, sowie Maleinsäuredimethyl- oder -diethylester, Maleinsäuremonophenylmethylester, Maleinsäuremonomethyl-, fenchyl- oder bornylester, sowie die analogen Fumarsäureester.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich somit die unterschiedlichsten Verbindungen, die auch komplexe Strukturen mit den unterschiedlichsten Funktionalitäten enthalten können. Neben den bereits erwähnten bevorzugten Ausgangsverbindungen eignen sich somit auch Verbindungen mit komplexen Strukturen, wie etwa Cephalosporine u.s.w. als Edukt. Einzige Voraussetzung bzw. Einschränkung bei der Auswahl der Edukte ist das Vorhandensein mindestens einer durch Ozon spaltbaren Doppelbindung.

Die erfindungsgemäße Ozonisierung wird bei Temperaturen von -80°C bis knapp unterhalb der Explosionsgrenze des verwendeten Lösungsmittels, d.h. in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel bis 100°C durchgeführt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur, wiederum in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel -30 bis +80°C, wobei die Einhaltung einer Temperatur von -20 bis +50°C wiederum besonders bevorzugt ist. Die Ozonolyse kann dabei bei Normaldruck oder unter Druck erfolgen.

Die Umsetzung der ungesättigten Verbindungen mit Ozon in Stufe a) erfolgt in einem organischen Lösungsmittel, in dem die Ausgangsverbindungen gut löslich sind oder in einer wässrigen Lösung.

Als organische Lösungsmittel kommen demnach Alkohole, Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffe u.s.w. in Frage.

Bevorzugte Lösungsmittel sind niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, u.s.w., wobei die Verwendung von Methanol und Ethanol besonders bevorzugt ist, oder Gemische mit nicht halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Bei der Herstellung von beispielsweise Glyoxylsäureesterhalbacetalen der Formel I, kommt dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol insofern Bedeutung zu, als dieser Alkohol an der Acetalbildung teilnimmt.

Der Ozonisierungsschritt kann jedoch auch in Abhängigkeit vom eingesetzten Edukt in wässriger Lösung durchgeführt werden. Ist die Ausgangsverbindung selbst nicht wasserlöslich, werden deren Salze eingesetzt. Dabei eignen sich alle Salze, die zu wasserlöslichen Verbindungen führen. Beispiele dafür sind Alkali- oder Erdalkalisalze, wie etwa Natrium-, Kalium-, Kalzium- oder Magnesiumsalze. Es kann jedoch auch durch Zusatz einer geeigneten Säure oder Base, die wässrige Lösung des entsprechenden Salzes der gewählten Ausgangsverbindung hergestellt werden. Als Säuren werden bevorzugt Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpeter- oder Phosphorsäure verwendet.

Die Umsetzung mit Ozon erfolgt erfindungsgemäß kontinuierlich, wobei Ozon je nach Reaktivität der Edukte bzw. Substrate im Verhältnis zum eingesetzten Lösungsmittel, in stöchiometrischen Mengen bis zu einem 40%igen Überschuss verwendet wird. Bevorzugt wird mit stöchiometrischen Mengen bis zu einem bis zu 20%igen Überschuss an Ozon gearbeitet.

In einer ersten Variante wird eine Vorrichtung eingesetzt, die aus zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme, wie etwa externen oder internen Wärmetauschern, und Vorrichtungen zum Trennen von Gas- und Flüssigphase, besteht. Die Eduktströme sind dabei gegenläufig. Das Ausgangsprodukt wird in die erste Absorptionsapparatur eingespeist, wobei die Ausgangskonzentration vom eingesetzten Edukt und den Reaktionsbedingungen abhängt und bevorzugt zwischen 1 und 3 mol/l, bezogen auf

die Doppelbindungen, besonders bevorzugt zwischen 1,2 und 2 mol/l, bezogen auf die Doppelbindungen, liegt; der Ozon-führende  $O_3$ -Strom wird hingegen in die zweite Absorptionsapparatur eingebracht. Die Ozonmenge wird dabei in Abhängigkeit von der Reaktivität des Eduktes so gewählt, dass sie für reaktive Substanzen bevorzugt einem beinahe stöchiometrischen Ozonverbrauch bis zu einem etwa 107% der stöchiometrischen Menge und für weniger reaktive Substanzen einem Ozonverbrauch von etwa 107 bis 140%, bevorzugt bis 120%, der stöchiometrischen Menge bezogen auf die Ausgangsverbindung entspricht.

In der 1. Absorptionsapparatur wird das eingesetzte Edukt mit dem Ozonstrom in Kontakt gebracht, der nach Durchlauf der 2. Absorptionsapparatur, in die 1. Absorptionsapparatur eingespeist wird. In dieser Apparatur liegt ein Ozonunterschuss vor, da hier große Mengen an Edukt vorliegen, während der Ozongehalt des eingespeisten Stromes durch Abreagieren in der 2. Absorptionsapparatur je nach Substrat und Kolonnenbeschaffenheit um bis zu 95% reduziert wird. Nach der Reaktion des in die 1. Absorptionsapparatur eingespeisten Ozons mit dem entsprechend eingebrachten Edukt, tritt das Reaktionsgemisch aus der 1. Apparatur aus und wird in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt. In der Gasphase ist praktisch kein Ozon mehr enthalten. Die flüssige Phase, die jetzt noch nicht umgesetztes Edukt, Lösungsmittel und das entsprechende Ozonolyseprodukt enthält, wird sodann in die 2. Absorptionsapparatur eingespeist, in die, wie bereits oben beschrieben, der Ozon-führende  $O_3$ -Strom, mit der angegebenen Ausgangskonzentration an Ozon eingebracht wird. Somit liegt in dieser Apparatur ein Ozonüberschuss, bezogen auf das Edukt, vor, da nur noch ein geringer Prozentsatz an Eduktmenge, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Menge vorliegt. Die Eduktmenge beträgt demnach lediglich nur mehr 1 bis 10%, bevorzugt 1 bis 5% und besonders bevorzugt 1 bis 3 % der Ausgangskonzentration. Im Gegensatz dazu liegen in der 2. Absorptionsapparatur bereits große Mengen an Ozonolyseprodukt, erhalten durch die Reaktion in der 1. Absorptionsapparatur, vor.

Unerwarteterweise reagiert das zugeführte Ozon trotz der geringen Konzentration an Edukt und der hohen Konzentration an Ozonolyseprodukt schneller mit den Restmengen

an Edukt als mit dem Ozonolyseprodukt oder dem Lösungsmittel, sodass es auch bei diesen Konzentrationsverhältnissen nicht zu den eigentlich vom Fachmann erwarteten hohen Ausbeuteverlusten kommt.

Nach beendeter Umsetzung tritt das Reaktionsgemisch aus der 2. Absorptionsapparatur aus und wird wiederum in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt. In der Gasphase ist, wie oben beschrieben, nur noch ein geringer Prozentsatz an Ozon enthalten, das in die 1. Apparatur, zur weiteren Umsetzung neu eingespeisten Edukts, eingebracht wird. Die flüssige Phase, die jetzt nur mehr das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel enthält, wird sodann der Aufarbeitungsstufe (Hydrierung, Oxidation oder Erwärmen) zugeführt.

Diese Variante wird bevorzugt für im Vergleich zum Lösungsmittel oder zum gebildeten Ozonolyseprodukt schnell reagierende Edukte angewandt.

In einer weiteren Variante wird wiederum der Eduktstrom in die 1. Absorptionsapparatur eingeleitet. Der Ozon-führende O<sub>2</sub>-Strom wird bei dieser Verfahrensweise gleich in die 1. Apparatur eingebracht, wobei aber ein Teil des Stromes gleich für die 2. Apparatur abgezweigt und in diese eingespeist wird (Ozon-split). Die Aufteilung des Ozon-führenden O<sub>2</sub>-Stromes erfolgt dabei in einem Verhältnis von 1. Apparatur zu 2. Apparatur von 50 : 50 bis 90 : 10, bevorzugt von 70 : 30 bis 85 : 15.

Der in Apparatur 1 und 2 eingespeiste O<sub>2</sub>-Strom enthält dabei etwa 4-10%, bevorzugt 5-8% Ozon. In der 1. Absorptionsapparatur liegt demnach wieder ein Ozonunterschuss vor, da in dieser Apparatur große Mengen an Edukt vorhanden sind. Die Eduktkonzentration, bezogen auf die Doppelbindungen, nach Durchlauf der 1. Absorptionsapparatur hängt von dem Aufteilungsverhältnis des Ozonstromes ab und beträgt bei einer Aufteilung von 50:50 bevorzugt 0,9 bis 2 mol/l und besonders bevorzugt 1 bis 1,5 mol/l und bei einer Aufteilung von 90:10 bevorzugt 0,1 mol/l bis 0,5 mol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 mol/l.

Nach beendeter Umsetzung tritt das Reaktionsgemisch aus der 1. Absorptionapparatur aus und wird in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt, wobei in der Gasphase nur noch ein geringer Prozentsatz an Ozon enthalten ist. Die flüssige Phase, die haupt-

sächlich das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel und restliches, noch nicht umgesetztes Edukt in einer Konzentration von nur mehr 5 bis 50%, bevorzugt 10 bis 50% der Ausgangskonzentration enthält, wird sodann in die 2. Absorptionsapparatur eingebracht, wo sie mit dem, wie oben beschrieben abgezweigten Ozonstrom in Kontakt gebracht wird. In der 2. Absorptionsapparatur liegt ein Ozonüberschuss vor, da wie beschrieben nur noch geringe Mengen an Edukt in die 2. Apparatur gelangen. Trotzdem Ozonolyseprodukt und Lösungsmittel, die eigentlich eine hohe Neigung zur Reaktion mit Ozon haben, in wesentlich größeren Mengen verglichen mit dem Edukt vorliegen, reagiert dennoch das noch nicht umgesetzte Edukt mit dem eingespeisten Ozon.

Nach beendeter Umsetzung tritt das Reaktionsgemisch aus der 2. Absorptionsapparatur aus und wird wiederum in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt. In der Gasphase sind keine oder nur mehr vernachlässigbar kleine Mengen an Ozon enthalten. Die flüssige Phase, die jetzt nur mehr das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel enthält, wird sodann der Aufarbeitungsphase (Schritt b) zugeführt.

Diese Variante wird bevorzugt für langsam reagierende Substrate angewandt.

In einer Abwandlung dieser Variante kann das Abgas aus der 1. Absorptionsapparatur dem abgezweigten Teilstrom zugemischt werden, wodurch dieser verdünnt wird. In diesem Fall wird eine Sauerstoffeinsparung beim Ozon-führenden O<sub>2</sub>-Strom erzielt. Außerdem wird der Gesamt Ozonverbrauch etwas gesenkt.

Es ist weiters möglich, nur den Abgasstrom aus der 1. Absorptionsapparatur in die 2. Apparatur einzubringen und auf die Teilung des ursprünglichen Ozon-führenden O<sub>2</sub>-Stromes zu verzichten, sodass der gesamte Ozon-führende O<sub>2</sub>-Strom in die 1. Apparatur eingeleitet wird. Dadurch wird sowohl der Ozonunterschuss in der 1. Absorptionsapparatur, als auch der Ozonüberschuss in der 2. Apparatur verringert.

Bei sehr reaktiven Edukten ist es weiters auch möglich, die Ozonisierung in nur einem Schritt, d.h., in nur einer Absorptionsapparatur, durchzuführen.

Bei allen Ozonisierungsvarianten ist es auch möglich, Edukt bei ununterbrochener Ozonisierung nachzudosieren, sobald der Gehalt an Edukt auf einen vorher festgelegten Wert gesunken ist, sodass der Gehalt auf diesem Wert während der Ozonisierung konstant gehalten wird.

Unter Absorptionsapparaturen sind bei der erfindungsgemäßen Ozonisierung übliche Apparaturen, die einen Gas-Flüssig austausch bewerkstelligen, wie etwa Absorptionskolonnen, Blasensäulen, gerührte Reaktoren, Rührkessel, Mischer, Schleifenreaktoren u.s.w. zu verstehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die kontinuierliche Ozonolyse in zwei Blasensäulen als Absorptionsapparaturen durchgeführt. Der Ozonstrom kann dabei wieder gegenläufig, wie in der Variante für schnellreagierende Substrate, geführt werden, bevorzugt wird aber der Ozon-split angewandt.

Die Kombination von Blasensäulen als Absorptionsapparaturen und Ozon-split eignet sich besonders für langsamreagierende Substrate und für Reaktionen im wässrigen System, beispielsweise für die Ozonolyse von Chinolin im wässrigen System.

Die erfindungsgemäße kontinuierliche Ozonolyse zeichnet sich durch ihre einfache Prozessführung aus. Von Vorteil ist insbesondere, dass es zu keinen Ozonunterbrechungen bei Chargenwechseln kommt und die Ozonmenge bzw. -konzentration beim Durchbruch, d.h. beim Reaktionsende leichter kontrollierbar ist. Durch diese kontinuierliche Fahrweise werden außerdem die Peroxidmengen in der Reaktionslösung im Vergleich zum Stand der Technik kleiner gehalten. Das die Umlaufapparatur für die Ozonolyse verlassende Reaktionsgemisch weist einen Peroxidgehalt von 1 bis 2, bevorzugt von 1 bis 1,5 mol/l auf.



Im Anschluß an die kontinuierliche Ozonolyse erfolgt erfindungsgemäß die Aufarbeitung der Peroxidlösung, die von den gewählten Reaktionsbedingungen während der Ozonolyse abhängt. Wird die Ozonolyse in wässriger oder Mineralsäure, wässriger Lösung durchgeführt, so können die durch die Ozonolyse erhaltenen Peroxide beispielsweise durch einfaches Erwärmen in die entsprechenden Endprodukte überführt werden. Dies ist insbesondere der Fall, wenn substituierte Chinoline in die entsprechenden substituierten Pyridincarbonsäuren, wie etwa in 2-Acetylnicotinsäure, überführt werden. Bevorzugt wird dabei gleichzeitig Sauerstoff, in Form von reinem Sauerstoff oder in Form von Luft, eingeblasen, sodass die Bildung von Nebenprodukten verhindert wird.

In anderen Fällen ist im Anschluss an die Ozonolyse ein Oxidationsschritt notwendig, um zu den gewünschten Endprodukten zu gelangen. Dazu wird die Peroxidlösung mit einem geeigneten Oxidationsmittel, beispielsweise mit Wasserstoffperoxid, Hypochlorid, Persäuren, Peroxodisulfat, u.s.w., versetzt.

Werden Stilbenverbindungen als Ausgangsprodukte eingesetzt, so liegt nach der Ozonolyse ein Gemisch aus entsprechendem Aldehyd und Hydroperoxid vor. Das Peroxid kann sowohl sauer als auch alkalisch zersetzt werden. Ist der Aldehyd das gewünschte Endprodukt, so wird dieser aus dem Gemisch isoliert. Ist die korrespondierende Säure das gewünschte Produkt, erfolgt noch ein Oxidationsschritt.

Erfolgt die Ozonolyse nicht in wässriger Lösung, sondern in einem organischen Lösungsmittel, so wird im Anschluss an die Ozonolyse eine kontinuierliche Hydrierung durchgeführt. Dabei ist es lediglich maßgeblich, dass die peroxidischen Ozonolyseprodukte in einem unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierung inerten, organischen Verdünnungsmittel zumindest teilweise gelöst vorliegen. Unter organischen Verdünnungsmitteln sind dabei neben den in der nicht-wässrigen Ozonolyse verwendeten Lösungsmitteln, übliche, bei der Hydrierung verwendete Verdünnungsmittel zu verstehen, wie beispielsweise aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Dichlorethan, Chlorbenzol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethyl-, -ethyl- oder -butylester, Ether

und Ketone, sofern sie nicht zur Bildung sicherheitstechnisch bedenklicher Peroxide fähig sind, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol. Bei der Verwendung von Alkoholen als Verdünnungsmittel können als Produkte nicht nur die, den eingesetzten Olefinen entsprechenden, Aldehyde oder Ketone, sondern auch deren Halbacetale, Acetale oder deren Ketale entstehen, wobei die Acetalisierung oder Ketalisierung im wesentlichen von den pH-Wert Bedingungen abhängig ist.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren peroxidische Ozonolyselösungen in einem niederen, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt in Methanol oder Ethanol, eingesetzt. Die Konzentration der Peroxide in der Lösung ist für das erfindungsgemäße Verfahren aber überraschenderweise nicht von Bedeutung. Im allgemeinen weisen die Lösungen der peroxidischen Ozonolyseprodukte, die durch die oben beschriebene, kontinuierliche Ozonolyse erhalten werden, eine Peroxidkonzentration von unter 2, bevorzugt von unter 1,5 Mol/l auf. Da Peroxide in höheren Konzentrationen zur explosionsartigen Zersetzung neigen, wird deshalb bevorzugt darauf geachtet, dass die eingesetzten Lösungen eine Peroxidkonzentration unter 2, besonders bevorzugt unter 1,5 Mol/l aufweisen.

Die an die Ozonisierung anschließende katalytische Hydrierung der Ozonolyseprodukte wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in verdünnter Lösung durchgeführt, wobei gegebenenfalls durch geeignete Maßnahmen und Vorrichtungen dafür Sorge getragen wird, dass während der gesamten Hydrierung in der Hydrierlösung ein Peroxidgehalt von unter 1,5 Mol/l, bevorzugt von unter 1 Mol/l, besonders bevorzugt von unter 0.1 Mol/l, ganz besonders bevorzugt von höchstens 0.05 Mol/l und insbesondere von höchstens 0.02 Mol/l eingestellt und aufrecht erhalten wird.

Zur praktischen Durchführung wird beispielsweise in einem Hydrierreaktor eine Suspension des Katalysators in dem in Stufe a) bei der Ozonisierung verwendeten Alkohol, bevorzugt in Methanol oder Ethanol, ganz bevorzugt in Methanol vorgelegt und die bei der Ozonisierung erhaltene Lösung mittels einer regelbaren Dosiervorrichtung kontinuierlich eingespeist. Bei der Zugabe der Ozonolyselösung zu Beginn und im Verlaufe der Hydrie-

rung ist selbstverständlich darauf zu achten, dass durch die zugeführte Menge der peroxidhaltigen Ozonisierungsprodukte der oben angegebene Peroxidgehalt in der Hydrierlösung nicht überschritten wird.

Durch die geringe Konzentration an peroxidhaltigen Ozonisierungsprodukten während des eigentlichen Hydriervorganges ist das Mengenverhältnis von Katalysator zum zu reduzierendem Substrat über die gesamte Dauer der Hydrierung hinweg gleichmäßig günstig, sodass auch bei sparsamen Einsatz des Katalysators eine rasche Reduktion gewährleistet ist. Auf diese Weise wird auch die bei hohen Peroxidkonzentrationen sonst zu beobachtende Vergiftung und der damit verbundene Aktivitätsverlust des Katalysators verhindert.

Im Gesamten gesehen kann aber durch die kontinuierliche Einspeisung eine große Menge an Ozonisierungsprodukten in einem verhältnismäßig kleinen Volumen reaktiv aufgespalten werden, wodurch in der Endstufe des Verfahrens konzentrierte Lösungen anfallen und neben Lösungsmittel selbst auch Zeit und Kosten bei der destillativen Entfernung der Lösungsmittel während der Aufarbeitung gespart werden.

Als Katalysatoren eignen sich die für Hydrierungen üblicherweise verwendeten Edelmetallkatalysatoren, die in Form von Pulverkatalysatoren mit Trägermaterialien oder ohne Trägermaterial eingesetzt werden können. Bevorzugt werden Palladium- oder Platinkatalysatoren verwendet, insbesondere Platinkatalysatoren ohne Trägermaterial. Bei Pulverkatalysatoren eignen sich als Trägermaterial beispielsweise Kohle, Aluminium, Silikagel oder Kieselgur. Es können auch Monolithkatalysatoren verwendet werden. Unter einem Monolithkatalysator ist ein Katalysator zu verstehen, der aus einem Träger, der mit einem Katalysatorgrundstoff beschichtet ist, besteht. Der Träger besitzt bevorzugt eine möglichst große Oberfläche, die beispielsweise durch waben- oder lamellenförmige Strukturierung erreicht werden kann. Der Träger liegt in einem Stück vor und kann aus dazu geeigneten Materialien, beispielsweise aus Metall, Glas, Keramik, Kunststoff bestehen. Bevorzugt ist ein Metallträger, beispielsweise aus Stahl, Aluminium, da sich gezeigt hat, dass dieser die Reaktionswärme gleichmäßig aufnehmen und wieder in das umgehende Reaktionsmedium abgeben kann. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass es bei Verwendung nichtlei-

tender Materialien als Träger zu lokalen Überhitzungen im Reaktionsmedium kommen kann, sodass Ausbeuten und Reinheit der Reaktionsprodukte negativ beeinflusst werden können. Als Katalysatorgrundstoff sind bei der Reduktion organischer Peroxidlösungen wiederum übliche Katalysatorgrundstoffe zu verstehen. Übliche Katalysatorgrundstoffe sind beispielsweise Edelmetalle wie Platin, Palladium, Übergangsmetalle, wie Nickel, Kobalt, Rhodium, deren Oxide, oder Mischungen solcher Metalle oder Metalloxide. Dabei können diese Metalle durch Schwermetalle wie Blei, Wismuth partiell vergiftet sein. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Edelmetalle oder Mischungen von Edelmetallen mit Übergangsmetallen als Katalysatorgrundstoff eingesetzt. Die Ausbeuten sind beim erfindungsgemäßen Verfahren an sich unabhängig von der eingesetzten Katalysatormenge, jedoch empfiehlt sich zur Erzielung einer ausreichenden Hydriergeschwindigkeit die genannten Katalysatoren, in Edelmetallmengen von 0.1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0.5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die jeweils pro Stunde eingespeiste Gesamtmenge an Ozonisierungsprodukten, vorzulegen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Reduktion der Ozonisierungsprodukte äquivalente Mengen an Wasserstoff verbraucht. Die Menge an Wasserstoff, die bei der Hydrierung verwendet werden kann, reicht von einem Moläquivalent bis zu einem mehrfachen molaren Überschuß. Die Verwendung von überschüssigem Wasserstoff bringt an sich keine Vorteile und ist nur zweckmäßig, um eine ausreichende Versorgung des Hydriergemisches mit Wasserstoff sicherzustellen.

Die Hydrierung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren unter praktisch drucklosen Bedingungen erfolgen. Unter praktisch drucklosen Bedingungen sollen hier Drücke von 1 bis etwa 3 bar verstanden werden, wie das in der Technik üblich ist, um das Eindringen von Luft in den Hydrierreaktor zu verhindern. Auf diese Weise ist die Reduktion der Ozonisierungsprodukte in technischer und apparativer Hinsicht sehr einfach durchzuführen. Es ist aber auch möglich, die Hydrierung bei einem Druck bis zu 20 bar durchzuführen und dadurch die Hydrierungsgeschwindigkeit zu steigern.

Die reduktive Spaltung verläuft im allgemeinen exotherm und wird in Abhängigkeit vom Produkt bei Temperaturen von -10 bis +150°C, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bei +15 bis +70°C und besonders bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von +20 bis +50°C durchgeführt.

Bevorzugt wird während der Hydrierung ein pH-Wert von 2 bis 5 eingehalten. Da sich im Verlaufe der Hydrierung in geringen Mengen saure Nebenprodukte bilden können, kann gegebenenfalls zur Einhaltung des gewünschten pH-Wertes die dosierte Zugabe einer Base, bevorzugt von verdünnter Natronlauge, erfolgen.

Nach Beendigung der Hydrierung erhält man unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine bevorzugt alkoholische Lösung der Verfahrensprodukte die gänzlich peroxidfrei ist und in gefahrloser Weise aufgearbeitet werden kann.

Für die erfindungsgemäße kontinuierliche Hydrierung eignen sich alle Hydrierreaktoren, die einen ausreichenden Massetransfer von Wasserstoff in die Flüssigphase gewährleisten.

Dies können beispielsweise Rührreaktoren verschiedenster Bauart, wie beispielsweise Rührkessel, Schleifenreaktor, u.s.w., die geeignete Rührer, wie etwa 3-flügelige Rührer, Injektoren u.s.w. aufweisen. Es können aber auch gerührte oder ungerührte Blasensäulen, Festbettreaktoren u.s.w. eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dabei in einer Variante die aus der Ozonolysestufe erhaltene peroxidhaltige Ozonolyseproduktlösung und der Wasserstoffstrom in die Hydrierapparatur eingeleitet. Die Hydrierapparatur besteht dabei beispielsweise aus einem Rührreaktor, ausgerüstet mit einem 3-flügeligen Rührer, Wasserstoffeinleitung, Wasserstoffmessung, pH-Messung, Temperaturmessung, Kühlung, Filtrationseinrichtung und Dosierpumpen. Das gewünschte Lösungsmittel und der eingesetzte Katalysator, bevorzugt kein Monolythkatalysator, werden vorgelegt. Die Peroxidlösung wird sodann unter Rühren, bevorzugt unter kräftigem Rühren bei kontinuierlicher Wasserstoffgaseinleitung eingespeist. Über die Geschwindigkeit der Dosierung kann der gewünschte Peroxid-

gehalt geregelt werden. Gegebenenfalls kann gleichzeitig der basische Zusatz zur Regelung des pH-Wertes eingebracht werden. Das Volumen der Reaktorlösung wird durch standgeregelten Austrag über die Filtrationseinheit konstant gehalten, wobei der Peroxidgehalt der ausgetragenen Lösung laufend kontrolliert wird. Der Peroxidgehalt der abgetrennten Lösung liegt dabei unter 0,01 mol/l. Ein Abtrennen vom Katalystor entfällt hier im Gegensatz zum Stand der Technik, da der Katalysator bei geeigneter Wahl der Filtrationseinheit nicht mit der Produktlösung ausgetragen wird, sondern wieder in das Reaktionsgefäß rückgeführt wird. Besonders geeignete Filtrationseinheiten sind demnach Quersstromfiltrationsapparaturen, die beispielsweise mit Metallfritten in Form von Sinterrohren ausgestattet sind, oder getauchte Metallfritten.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung ist es somit möglich den Katalysator über Jahre hinweg zu gebrauchen, da keine chemische Vergiftung erfolgt. Lediglich mechanische Abnützungen machen sich bei jahrelanger Benutzung bemerkbar. Weiters werden die Peroxide schnell und zuverlässig abreagiert.

Schritt b) kann sowohl kontinuierlich, aber auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

## Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel A: Batch)

## a) Ozonisierung:

In eine kontinuierliche Umlaufapparatur, bestehend aus einer Absorptionskolonne, Trenngefäß, Umwälzpumpe und externem Wärmetauscher wurden 4 Liter einer methanolischen Lösung von 900 g DMM (Gehalt von 225 g/l, entsprechend 1,56 mol/l) vorgelegt. Die Temperatur wurde durch Kühlung über den externen Wärmetauscher auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Kreislaufmenge betrug ca. 220 l/h.

Die Lösung wurde in der Absorptionskolonne mit 2500 NI/h Ozon/Sauerstoffstrom mit einem Ozongehalt von 55 g/Nm<sup>3</sup> in Kontakt gebracht und reagierte mit dem enthaltenen Ozon. Die exotherme Reaktion fand praktisch sofort statt, das Ozon wurde quantitativ aufgenommen. Im Trenngefäß am Fuß der Absorptionskolonne trennte sich das Gemisch in eine Flüssigphase und eine Gasphase.

Nach beendeter Ozonolyse betrug der DMM Gehalt ca. 2 g/l entsprechend 1% der Ausgangsmenge.

Die aufgenommene Ozonmenge wurde bestimmt und betrug insgesamt ca. 305 g entsprechend 102% der Theorie.

## b) Hydrierung:

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wurde portioniert und über ein Dosiergefäß in einen Hydrierreaktor, in dem eine Suspension von 1,5 g Pt Adams Katalysator, hergestellt durch Hydrierung von PtO<sub>2</sub>, in 0,5 Liter Methanol vorgelegt wurde und der mit Wasserstoff gefüllt wurde, in solchen Dosen eingespeist, dass der Peroxidgehalt im Hydrierreaktor zu Beginn und im Verlaufe der gesamten Hydrierung maximal 0,1 Mol/l betrug. Unter kräftigem Rühren und Wasserstoffzugabe wurde bis zur negativen Peroxidprobe weiterhydriert, wobei über die gesamte Hydrierperiode eine Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  -  $33^{\circ}\text{C}$  und durch Zugabe von methanolischer NaOH ein pH-Wert von 2 bis 4 eingehalten wurde.

Anschließend wurde der Inhalt des Hydrierreaktors bis auf einen Rückstand von 0,5 Liter über eine Fritte abgesaugt, von Neuem ozonisierte Lösung über das Dosiergefäß in den Reaktor eingespeist und der Hydriervorgang unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen wiederholt.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde ein polarographisch bestimmter Glyoxylsäuremethylester-Methanolhalbacetalgehalt von 12,125 mol (97% der Theorie) festgestellt. Zur Weiterverarbeitung wurde in gebundener Form im Hydrierungsgemisch vorhandene NaOH unter Kühlung vorsichtig mit 98%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Das Methanol wurde dann am Rotavapor entfernt und der Rückstand bei etwa 55°C und 25 Torr destilliert. Die Ausbeute an reinem Glyoxylsäuremethylester-Methanolhalbacetal betrug 1425 g (11,87 Mol), entsprechend 95% der Theorie.

#### Beispiel 2:

##### a) Ozonisierung

In der Umlaufapparatur aus Beispiel 1 wurden 4 Liter methanolische DMM Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben ozonisiert. Sobald der DMM Gehalt auf 2 g/l abgesunken war, wurde bei ununterbrochener  $\text{O}_3$  Einleitung weitere DMM Lösung mit derselben Konzentration wie in Beispiel 1 so eingespeist, dass der DMM Gehalt zwischen 2 und 3 g/Liter konstant gehalten wurde. Auf diese Weise wurden insgesamt 16 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten, es wurden 3600 g DMM ozonisiert.

Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 1450 g entsprechend 30,25 mol = 121% der Theorie. Der Ozonverbrauch ist gegenüber Beispiel 1 wesentlich erhöht, Ozon wurde in Nebenreaktionen verbraucht.

##### b) Hydrierung:

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wurde über ein Dosiergefäß in einen Hydrierreaktor, in dem eine Suspension von 1,5 g Pt in 0,5 Liter Methanol vorgelegt wurde und der mit Wasserstoff gefüllt wurde, in einer solchen Dosierate eingespeist, dass der



Peroxidgehalt im Hydrierreaktor zu Beginn und im Verlaufe der gesamten Hydrierung maximal 0,01 Mol/l betrug. Der verbrauchte Wasserstoff wurde laufend druckgeregelt ergänzt. Dabei wurde über die gesamte Hydrierperiode durch Kühlung eine Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  -  $-33^{\circ}\text{C}$ , sowie durch Zugabe von methanolischer NaOH ein pH- Wert von 2 bis 3 eingehalten. Sobald der Hydrierreaktor gefüllt war, wurde laufend hydrierte Lösung über eine getauchte Fritte entnommen, um den Stand annähernd konstant zu halten. Dabei wurde die Dosierung der Peroxidlösung nicht unterbrochen. Der Peroxidgehalt wurde laufend durch jodometrische Titration kontrolliert.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Hydrierreaktor über die Fritte entleert und ein polarographisch bestimmter Glyoxylsäuremethylester- Methanolhalbacetalgehalt von 5100 g = 42,5 mol (85 % der Theorie) festgestellt.

Beispiel 3:

a) Ozonisierung:

In einer Umlaufapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 16 Liter einer Lösung von 3600 g DMM in Methanol in 4 Teilen zu je 4 Litern ozonisiert, bis der DMM Gehalt auf ca. 40 g/l abgesunken war. Die so erhaltene Peroxidlösung wurde tiefgekühlt bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Während der Aufbewahrung wurde weder eine exotherme Reaktion noch eine Abnahme des Peroxidgehaltes festgestellt.

In der zweiten Stufe der Ozonisierung wurde die aufbewahrte Peroxidlösung analog Beispiel 2 bis auf einen DMM Gehalt von 2-3 g/l ozonisiert. Auf diese Weise wurden insgesamt 16 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten, es wurden dabei 3600 g DMM ozonisiert.

Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 1252 g entsprechend 26,1 mol = 104% der Theorie.

## b) Hydrierung:

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wurde über ein Dosiergefäß in einen Hydrierreaktor, in dem eine Suspension von 1,5 g Pt in 0,5 Liter Methanol vorgelegt wurde und der mit Wasserstoff gefüllt wurde, in einer solchen Dosierate eingespeist, dass der Peroxidgehalt im Hydrierreaktor zu Beginn und im Verlaufe der gesamten Hydrierung maximal 0,01 Mol/l betrug. Der verbrauchte Wasserstoff wurde laufend druckgeregelt ergänzt. Dabei wurde über die gesamte Hydrierperiode durch Kühlung eine Temperatur von 30°C - 33 °C, sowie durch Zugabe von methanolischer NaOH ein pH-Wert von 2 bis 3 eingehalten. Sobald der Hydrierreaktor gefüllt war, wurde kontinuierlich hydrierte Lösung über eine getauchte Fritte entnommen, um den Stand annähernd konstant zu halten. Dabei wurde die Dosierung der Peroxidlösung nicht unterbrochen. Der Peroxidgehalt wurde laufend durch jodometrische Titration kontrolliert.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Hydrierreaktor über die Fritte entleert und ein polarographisch bestimmter Glyoxylsäuremethylester - Methanolhalbacetalgehalt von 48 mol (96 % der Theorie) festgestellt.

## Beispiel 4:

## a) Ozonisierung:

In einer Umlaufapparatur, wie in Beispiel 3 beschrieben, wurden 16 Liter einer Lösung von 3600 g DMM in Methanol ozonisiert, diesmal jedoch, bis der DMM Gehalt auf ca. 120 g/l abgesunken war. Die so erhaltene Peroxidlösung wurde tiefgekühlt bei ca. -30 °C aufbewahrt. Während der Aufbewahrung wurde weder eine exotherme Reaktion noch eine Abnahme des Peroxidgehaltes festgestellt.

In der zweiten Stufe der Ozonisierung wurde die aufbewahrte Peroxidlösung analog Beispiel 2 bis auf einen DMM Gehalt von 2-3 g/l ozonisiert. Auf diese Weise wurden insge-

samt 16 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten, es wurden dabei 3600 g DMM ozonisiert.

Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 1288 g entsprechend 26,8 mol = 107% der Theorie.

b) Hydrierung:

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wurde über ein Dosiergefäß in einen Hydrierreaktor, in dem eine Suspension von 1,5 g Pt in 0,5 Liter Methanol vorgelegt wurde und der mit Wasserstoff gefüllt wurde, in einer solchen Dosierate eingespeist, dass der Peroxidgehalt im Hydrierreaktor zu Beginn und im Verlaufe der gesamten Hydrierung maximal 0,01 Mol/l betrug. Der verbrauchte Wasserstoff wurde laufend druckgeregelt ergänzt. Dabei wurde über die gesamte Hydrierperiode durch Kühlung eine Temperatur von 30°C - 35 °C, sowie durch Zugabe von methanolischer NaOH ein pH- Wert von 2 bis 3 eingehalten. Sobald der Hydrierreaktor gefüllt war, wurde kontinuierlich hydrierte Lösung über eine getauchte Fritte entnommen, um den Stand annähernd konstant zu halten. Dabei wurde die Dosierung der Peroxidlösung nicht unterbrochen. Der Peroxidgehalt wurde laufend durch jodometrische Titration kontrolliert.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Hydrierreaktor über die Fritte entleert und ein polarographisch bestimmter Glyoxylsäuremethylester - Methanolalbacetalgehalt von 2748 g = 47,9 mol (95,8 % der Theorie) festgestellt.

Beispiel 5:

a) Ozonisierung:

In einer Umlaufapparatur wie in Beispiel 3 beschrieben wurden 4 Liter einer Lösung von 900 g DMM in Methanol ozonisiert, bis der DMM Gehalt auf ca. 40 g/l abgesunken war. Dann wurden bei gleichbleibender Ozonauflage weitere 20 l einer Lösung von einer Kon-

zentration von 225 g/l so dosiert, dass ein DMM Gehalt von  $40 \text{ g} \pm 2 \text{ g/l}$  in der Ozonolyse-  
lösung eingehalten wurde. Der Stand in der Apparatur wurde durch Entnahme der über-  
schüssigen entstandenen Peroxidlösung konstant gehalten. Die so erhaltene Peroxidlö-  
sung wurde tiefgekühlt bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Während der Aufbewahrung wurde  
weder eine exotherme Reaktion noch eine Abnahme des Peroxidgehaltes festgestellt.  
In der zweiten Stufe der Ozonisierung wurde die aufbewahrte Peroxidlösung analog Bei-  
spiel 2 bis auf einen DMM Gehalt von 2-3 g/l ozonisiert. Auf diese Weise wurden insge-  
samt 24 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten, es wurden dabei 5400 g DMM ozo-  
nisiert.  
Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 1900 g entsprechend  $39,6 \text{ mol} = 106\%$   
der Theorie.

b) Die Hydrierung wurde wie in Beispiel 4 durchgeführt.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Hydrierreaktor über die Fritte entleert und  
ein polarographisch bestimmter Glyoxylsäuremethylester - Methanolhalbacetalgehalt von  
8640 g (Ausbeute 96,0% der Theorie) festgestellt.

Beispiel 6: (Vergleichsbeispiel B: Ozonolyse Batch Hydrierung kont.)

a) Ozonisierung:

Es wurde eine Peroxidlösung durch Ozonolyse von Naphthalin in Methanol analog Bei-  
spiel 1 hergestellt. Dazu wurden 256 g Naphthalin in 4 Liter methanolischer Lösung ozo-  
nisiert. Das anfänglich ungelöste Naphthalin löste sich im Laufe der Ozonisierung.

## b) Hydrierung:

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wurde über ein Dosiergefäß in einen Hydrierreaktor, in dem eine Suspension von 1,5 g Pt in 0,5 Liter Methanol vorgelegt wurde und der mit Wasserstoff gefüllt wurde, in einer solchen Dosierate eingespeist, dass der Peroxidgehalt im Hydrierreaktor zu Beginn und im Verlaufe der gesamten Hydrierung maximal 0,01 Mol/l betrug. Der verbrauchte Wasserstoff wurde laufend druckgeregelt ergänzt. Dabei wurde über die gesamte Hydrierperiode durch Kühlung eine Temperatur von  $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  sowie durch Zugabe von methanolischer NaOH ein pH-Wert von 2 bis 4 eingehalten. Sobald der Hydrierreaktor gefüllt war, wurde laufend hydrierte Lösung über eine getauchte Fritte entnommen, um den Stand annähernd konstant zu halten. Dabei wurde die Dosierung der Peroxidlösung nicht unterbrochen.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde durch GC ein Gehalt an Ortho-Phthalaldehyd von 220,5 g (82,3% der Theorie) festgestellt. Die Lösung wurde zur Aufarbeitung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 gestellt. Nach 4 Stunden war die Acetalisierung vollständig. Die methanolische Acetallösung wurde in überschüssige Lauge eingetropft und das Methanol gleichzeitig abdestilliert. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Acetal zwei mal mit MTBE extrahiert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Es verblieb ein Rückstand von Phthalaldehyd-dimethylacetal. Das Gewicht betrug 293,3 g, entsprechend 81,5 % der Theorie.

## Beispiel 7:

## a) Ozonisierung:

In der Umlaufapparatur aus Beispiel 1 wurden 4 Liter 0,5 molare methanolische Naphthalinlösung wie in Beispiel 2 beschrieben ozonisiert. Sobald der Naphthalin Gehalt auf 2 g/l abgesunken war, wurde bei ununterbrochener  $\text{O}_3$  Einleitung weitere 0,5 molare Naphthalinlösung eingespeist, sodass der Naphthalin Gehalt zwischen 2 und 3 g/Liter konstant

gehalten wurde. Auf diese Weise wurden insgesamt 8 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten, es wurden 512 g Naphthalin ozonisiert.

Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 495 g entsprechend 10,31 mol = 129% der Theorie.

b) Hydrierung:

Die Hydrierung wurde kontinuierlich wie in Beispiel 6 durchgeführt.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde durch GC ein Gehalt an Ortho-Phthalaldehyd von 160,7 g (60 % der Theorie) festgestellt.

Beispiel 8:

a) Ozonisierung:

In einer Umlaufapparatur wie in Beispiel 3 beschrieben wurden 8 Liter einer Lösung von 512 g Naphthalin in Methanol ozonisiert bis der Naphthalin Gehalt auf ca. 20 g/l abgesunken war. Die so erhaltene Peroxidlösung wurde tiefgeköhlt bei ca. -30 °C aufbewahrt. Während der Aufbewahrung wurde weder eine exotherme Reaktion noch eine Abnahme des Peroxidgehaltes festgestellt.

In der zweiten Stufe der Ozonisierung wurde die aufbewahrte Peroxidlösung analog Beispiel 2 bis auf einen Naphthalin Gehalt von 2-3 g/l ozonisiert. Auf diese Weise wurden insgesamt 8 Liter methanolische Peroxidlösung erhalten.

Die insgesamt aufgenommene Ozonmenge betrug 458 g entsprechend 9,54 mol = 119 % der Theorie.

b) Hydrierung:

Die Hydrierung wurde kontinuierlich wie in Beispiel 6 durchgeführt.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde durch GC ein Gehalt an Ortho-Phthalaldehyd von 417,9 g (78 % der Theorie) festgestellt.

Beispiel 9: (Vergleichsbeispiel C)

4 Liter einer Lösung von 600g Methylmethacrylat in Methanol mit Zusatz von 0,1 g Hydrochinon zur Verhinderung einer Polymerisation wurden wie in Beispiel 2 bis zu einem MMA Gehalt von 1 g/l ozonisiert und danach mit einem Lindlar Katalysator 5%Pd/Pb auf  $\text{CaCO}_3$  bei pH 5 hydriert. Ein Teil des eingesetzten Methylmethacrylat wurde bei der Ozonolyse durch das  $\text{O}_2$ -Abgas ausgetragen. Der Ozonverbrauch betrug mit 266 g nur 92% der Theorie. Nach der Hydrierung wurde der in der Lösung enthaltene Brenztraubensäuremethylester (Methylpyruvat) mit 528 g entsprechend 86,3% d. Th. bezogen auf eingesetztes Methylmethacrylat bestimmt.

Beispiel 10:

In der Umlaufapparatur wurde ein minimales Volumen von 1,5 l Methanol mit einer Konzentration von 2 g/l Methylmethacrylat vorgelegt und gleichzeitig die Ozonisierung und die Dosierung von 4 Litern einer MMA Lösung der Konzentration 150 g/l begonnen, sodass der Methylmethacrylat (MMA) Gehalt etwa im Bereich  $1\text{g/l} \pm 1\text{g/l}$  konstant blieb. Insgesamt wurden 603 g Methylmethacrylat ozonisiert, der Ozonverbrauch betrug 283 (98% d.Th)

Die Hydrierung wurde analog Beispiel 9 durchgeführt. In der Hydrierlösung wurden 567,8 g Methylpyruvat gefunden. (92,8% d.Th.)

Beispiel 11:

In der Umlaufapparatur wurde ein minimales Volumen von 1,5 l Methanol mit einer Konzentration von 20 g/l Methylmethacrylat vorgelegt und gleichzeitig die Ozonisierung und

die Dosierung von 8 Litern einer MMA Lösung der Konzentration 150 g/l begonnen, so dass der MMA Gehalt etwa im Bereich  $20\text{g/l} \pm 1\text{g/l}$  konstant blieb. Die in der Ozonolyse entstandene Peroxidlösung wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  für die zweite Stufe der Ozonolyse aufbewahrt. In der zweiten Stufe der Ozonolyse wurden 1,5 l Peroxidlösung aus Stufe 1 vorgelegt und bis zu einer Konzentration von ca. 1 g/l Methylmethacrylat ozonisiert. Dann wurde bei weiter laufender Ozonolyse die Peroxidlösung aus Stufe 1 so dosiert, dass die Konzentration an Methylmethacrylat bei  $1\text{g/l} \pm 1\text{g}$  konstant gehalten wurde. Die Peroxidlösung wurde der Apparatur kontinuierlich so entnommen, dass der Stand an Lösung in der Apparatur etwa konstant blieb.

Insgesamt wurden 1230 g Methylmethacrylat ozonisiert, der Ozonverbrauch betrug 562 (95% d.Th.)

Die Hydrierung wurde analog Beispiel 9 durchgeführt. In der Hydrierlösung wurden 1148 g Methylpyruvat gefunden. (91,5% d.Th. bezogen auf eingesetztes Methylmethacrylat)

#### Beispiel 12: (Vergleichsbeispiel D)

Methylmethacrylat wurde wie in Beispiel 9 ozonisiert und kontinuierlich hydriert, als Katalysator wurde jedoch Platinschwamm, erhalten durch Hydrierung von 3 g  $\text{PtO}_2$ , eingesetzt. Die Hydrierung erfolgte wie in Beispiel 9 bei pH 5. Es wurden inklusive der Spüllösungen 4,6 Liter einer methanolischen Lösung erhalten, die 549 g Methylactat enthielt. (88,1% d. Th. bezogen auf Methylmethacrylat und 95,7% bezogen auf eingesetztes Ozon)

#### Beispiel 13:

4 Liter einer Lösung von 600 g Methylmethacrylat wurden analog Beispiel 10 ozonisiert und wie in Beispiel 12 hydriert. In der Hydrierlösung wurden 580 g Methylactat (93% d.Th. bezogen auf eingesetztes Methylmethacrylat) gefunden.



**Beispiel 14: (Vergleichsbeispiel E)**

4 Liter einer Lösung von 440 g Cycloocten in Methanol wurden wie in Beispiel 1 ozonisiert. Sofort mit Beginn der Ozonolyse zeigte sich starke Nebelbildung im Abgas. Die Nebelbildung war weitgehend unabhängig von der Ozonkonzentration, trat aber bei Verwendung von reinem Sauerstoff ohne Ozon nicht auf. Die Ozonolyse wurde aus Sicherheitsgründen unterbrochen und die Apparatur entleert und gereinigt.

**Beispiel 15:**

Es wurden 4 Liter einer Lösung von 440 g Cycloocten (4 mol) in Methanol hergestellt. Es wurden wie in Beispiel 10 beschrieben, 1,5 Liter Methanol vorgelegt und auf einmal 30ml Cyclooctenlösung dosiert, sodass ca. 2g/l Cycloocten erhalten wurden. Die Dosierung wurde angehalten und dann die Ozonisierung mit gleichzeitiger Dosierung von Cyclooctenlösung begonnen. Es wurde soviel Cycloocten dosiert, dass in der Ozonolyse eine Cyclooctenkonzentration von  $2\text{g/l} \pm 1\text{g/l}$  aufrecht erhalten wurde. Nebelbildung im Abgas wurde bei dieser Konzentration nicht beobachtet. Der Ozonverbrauch betrug 92 g (96 d.Th.)

Die Peroxidlösung wurde wie in Beispiel 2 kontinuierlich hydriert. Es wurden 5,2 Liter einer methanolischen Lösung mit 522 g Octandial (92 % d.Th. bezogen auf eingesetztes Cycloocten) erhalten. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure auf pH 1 gestellt, über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und mit NaOH auf pH 10 gestellt. Anschließend wurde 1 Liter Wasser zugesetzt und das Methanol bei einer Wasserbadtemperatur von 100 °C mit einem Rotavapor entfernt. Vom zweiphasigen Rückstand wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase 1 mal mit 100 ml MTBE extrahiert, die organische Phase vereinigt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Es wurden 855 g 1,1,8,8-Tetramethoxyoctan vom  $K_{p30} = 147 - 149^\circ\text{C}$  erhalten (91% d.Th.)

## Beispiel 16:

4 Liter einer Lösung von 417 g (4 mol) Vinylpyridin in Methanol wurden analog Beispiel 15 ozonisiert, wobei durch ständiges Dosieren von Vinylpyridinlösung in der Ozonolyse eine Konzentration von ca. 2 g Vinylpyridin pro Liter aufrecht erhalten wurde. Bei dieser Konzentration ist die Ozonaufnahme noch quantitativ. Die Ozonaufnahme beträgt 196 g (102% d.Th.) Die Hydrierung wurde Batch ohne pH Regelung bei 20 °C über 4 g 10% Pd Katalysator auf Aktivkohle wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Produktlösung wurde gaschromatographisch analysiert und die Ausbeute an Pyridinaldehyd mit 347 g (81 % d.Th.) bestimmt.

## Beispiel 17:

8 Liter einer Lösung von 834 g Vinylpyridin in Methanol wurden in einer ersten Stufe wie in Beispiel 11 kontinuierlich bei einer Vinylpyridin Konzentration von 20 g/l, in einer zweiten Stufe bei einer Vinylpyridin Konzentration von 2 g/l ozonisiert. Die Ozonaufnahme beträgt 380 g (98,9% d.Th.) Die erhaltene Peroxidlösung wurde kontinuierlich ohne pH Kontrolle bei maximal 20 °C über 4 g 10% Pd Katalysator auf Aktivkohle hydriert. Die Produktlösung wurde gaschromatographisch analysiert und die Ausbeute an Pyridinaldehyd mit 720 g (84 % d.Th.) bestimmt.

## Beispiel 18:

4 Liter einer Lösung von 417 g (4 mol) Vinylpyridin in Methanol wurden analog Beispiel 16 ozonisiert und mit 4 g 10% Pd Katalysator auf Aktivkohle bei mindestens  $40 \pm 2$  °C batch ohne Laugezusatz hydriert. Der Ozonverbrauch betrug 196 g (102% d.Th.) Die ozonisierte Lösung wurde so in die Hydrierapparatur eingespeist, dass ein Peroxidgehalt von 10 mmol nicht überschritten wurde. Die dabei gebildete Pyridinaldehydkonzentration betrug weniger als 1%. Die hydrierte Produktlösung wurde langsam in überschüssige

wässrige Natronlauge eingetragen, und das Methanol gleichzeitig abdestilliert. In diesem Schritt wurde in der Hydrierung erhaltenes Pyridinaldehyd zu Hydroxymethylpyridin (HMP) und der gleichzeitig entstandene Formaldehyd zu Formiat und Methanol disproportioniert. Aus dem erhaltenen alkalischen Reaktionsgemisch wurde das HMP 10 mal mit MTBE extrahiert, von den organischen Phasen das MTBE abdestilliert und der Rückstand bei 80 mbar und 143 °C fraktioniert. Es wurden 332,1 g (76 % d.Th.) reines HMP als farblose Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 19:

Es wurden 12 Liter einer Lösung von 1250 Vinylpyridin (12 mol) in Methanol hergestellt und eine 1 molare Lösung von Vinylpyridin in Methanol wurde analog Beispiel 3 ozonisiert, wobei durch Zudosieren eine Konzentration von 20 g Vinylpyridin pro Liter in der Ozonolyse aufrecht erhalten wurde. Insgesamt wurden 12 l Lösung und damit 12 mol Vinylpyridin eingespeist. Das eingeleitete Ozon wurde quantitativ aufgenommen. Die erhaltene Peroxidlösung wurde tiefgekühlt bei -30 °C gelagert und für eine weitere kontinuierliche Ozonolyse bei einem Vinylpyridin-Gehalt von ca. 2 g/l verwendet. Der gesamte Ozonverbrauch lag mit 570 g oder 98,9 % d.Th. etwas niedriger als in Beispiel 18. Die erhaltene Peroxidlösung wurde analog Beispiel 17 hydriert. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 18 wurden 1024 (78,1% d.Th.) Hydroxymethylpyridin erhalten.

Beispiel 20 (Vergleichsversuch F):

4 Liter einer Lösung von 220 g Cycloocten in Methanol wurden wie in Beispiel 1 ozonisiert. Sofort mit Beginn der Ozonolyse zeigte sich starke Nebelbildung im Abgas. Die Nebelbildung war weitgehend unabhängig von der Ozonkonzentration, trat aber bei Verwendung von reinem Sauerstoff ohne Ozon nicht auf. Die Ozonolyse wurde wie in Beispiel 14 aus Sicherheitsgründen unterbrochen und die Apparatur entleert und gereinigt.

## Beispiel 21:

Es wurden 4 Liter einer Lösung von 220 g Cycloocten (4,07 mol) in Methanol hergestellt. Die Ozonisierung wurde wie in Beispiel 15 beschrieben durchgeführt, wobei in der Ozonolyse eine maximale Konzentration von 2 g Cyclooctadien eingehalten wurde. Nebelbildung im Abgas wurde bei dieser Konzentration nicht beobachtet. Der Ozonverbrauch betrug 190 g (97,3 d.Th.)

Die Peroxidlösung wurde wie in Beispiel 15 kontinuierlich hydriert. Es wurden 5,2 Liter einer methanolischen Lösung erhalten. Die Gesamtausbeute wurde durch Oximtitration bestimmt und ergab 330 g Succindialdehyd (94,3% d.Th.)

Charakterisierung: Die Lösung wurde mit der molaren Menge Trimethylorthoformiat versetzt, mit Schwefelsäure auf pH 1 gestellt, über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und mit NaOH auf pH 10 gestellt. Anschließend wurde 1 Liter Wasser zugesetzt und das Methanol bei einer Wasserbadtemperatur von 100 °C mit einem Rotavapor entfernt. Vom zweiphasigen Rückstand wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase 3 mal mit 100 ml MTBE extrahiert, die organische Phase vereinigt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bei 15 mbar fraktioniert.

Es wurden 486,5 g 1,1,4,4-Tetramethoxybutan vom Kp<sub>15</sub> = 86 – 88 °C erhalten (90,5% d.Th.)

## Beispiel 22 (Vergleich G):

In einem Kleinversuch wurde eine 1 molare Lösung von Pinen in Methanol hergestellt und ozonisiert. Es trat sofort zu Beginn der Ozonolyse Nebelbildung im Abgas auf und der Versuch wurde unterbrochen. Die Ozonisierungslösung wurde soweit verdünnt, bis keine Nebelbildung mehr zu beobachten war. Die dabei eingestellte Konzentration an Pinen betrug ca. 28 g/l (=0,21 mol/l).

## Beispiel 23:

4 Liter einer Lösung von 400 g Pinen in Methanol wurden wie in Beispiel 15 mit 130 g Ozon (92,3% d.Th.) ozonisiert und kontinuierlich bei 30 °C und pH 4,5 hydriert. Der Nopinongehalt in der Hydrierlösung wurde gaschromatographisch zu 363 g (89,6% d.Th. bezogen auf eingesetztes Pinen) bestimmt. Die Hydrierlösung wurde mit 1 l Wasser versetzt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 5 gestellt, und das Methanol über eine Kolonne abdestilliert. Das erhaltene zweiphasige Gemisch enthielt geringe Anteile eines Feststoffs mit einem exothermen Potential von ca. 1200 J/g. Das Gemisch wurde daher mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat einphasig wurde und der Nopinongehalt im Destillat unter 2 g/l abgesunken war. Das Destillat wurde 2 mal mit MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen fraktioniert. Es wurden 356 g ( 87,6% d.Th. bezogen auf eingesetztes Pinen) reines Nopinon erhalten.

## Beispiel 24:

4 Liter einer Lösung von 900 g Butendiol(1,4) dibutyrat (3,94 mol) in Methanol wurden wie in Beispiel 15 mit 191 g Ozon (101 % d.Th.) ozonisiert und kontinuierlich bei 30 °C und pH 3,5 hydriert. In der Hydrierlösung wurde der Gehalt an Butyroxycetaldehyd zu 933,8 g (91,0% d.Th. ) bestimmt.

## Beispiel 25: (Vergleichsbeispiel H)

4 Liter einer methanolischen Lösung von 470g Sulfolen wurden wie in Beispiel 1 bis zu einem Sulfolen Gehalt von < 2 g/l ozonisiert und danach wie in Beispiel 2 mit 2 g Adams Katalysator bei pH 3,5 hydriert. Der Ozonverbrauch betrug mit 189 g 99% d.Th. Nach Abtrennen des Katalysators ergab die Oximtitration einen Gehalt von 568 g 3-Thiaglutaraldehyd-3,3-dioxid (95,1 % der Theorie).

**Beispiel 26:**

8 Liter einer methanolischen Lösung von 940g Sulfolen wurden wie in Beispiel 15 bis zu einem Sulfolen Gehalt von < 2 g/l ozonisiert und danach kontinuierlich wie im gleichen Beispiel mit 2 g Adams Katalysator bei pH 3,5 hydriert. Der Ozonverbrauch betrug mit 388 g (101,6 % d.Th.) und liegt damit etwas höher als in Beispiel 25.

Nach Abtrennen des Katalysators ergibt die Oximtitration einen Gehalt von 1140 g 3-Thiaglutaraldehyd-3,3-dioxid (94,8 % der Theorie).

**Beispiel 27: (Vergleichsbeispiel I)**

4 Liter einer Lösung von 300 g 2,5-Dihydrofuran (4,28 mol) in Methanol wurden wie in Beispiel 1 mit 163 g Ozon (79 % d.Th.) ozonisiert und kontinuierlich bei 30 °C und pH 3,5 hydriert. Ein Teil des Dihydrofurans wurde während der Ozonolyse mit dem Abgasstrom ausgetragen.

In der Hydrierlösung wurde der Gehalt an 3-Oxaglutaraldehyd durch Oximtitration zu 321 g (73,5% d.Th. ) bestimmt.

**Beispiel 28:**

8 Liter einer Lösung von 600 g 2,5-Dihydrofuran (4,28 mol) in Methanol wurden wie in Beispiel 2 mit 398 g Ozon (96,9 % d.Th.) ozonisiert und kontinuierlich bei 30 °C und pH 3,5 hydriert. Der Gehalt an Dihydrofuran im Abgas lag unter 2% der Einsatzmenge.

In der Hydrierlösung wurde der Gehalt an 3-Oxaglutaraldehyd durch Oximtitration zu 833 g (95,3% d.Th. ) bestimmt.

Beispiel 29: Vergleichsversuch PDC Batch in Umlaufapparatur:

**Ozonisierung:**

In eine kontinuierliche Umlaufapparatur, bestehend aus einer Absorptionskolonne, Trenngefäß, Umwälzpumpe und externem Wärmetauscher werden 4 kg einer wässrigen Lösung von 240g Chinolin ( 6 Gew%, entsprechend 0,464 mol/kg) und 330 g konz. Schwefelsäure vorgelegt. Die Temperatur wird durch Kühlung über den externen Wärmetauscher auf 0 bis +3 °C gekühlt. Die Kreislaufmenge beträgt ca. 220 l/h.

Die Lösung wird in der Absorptionskolonne mit 2500 Nl/h Ozon/Sauerstoffstrom mit einem Ozongehalt von 96 g/Nm<sup>3</sup> in Kontakt gebracht und reagiert mit dem enthaltenen Ozon. Das Ozon wird nicht quantitativ aufgenommen. Die Konzentration an nicht reagiertem Ozon im Abgas betrug 26 g/Nm<sup>3</sup> zu Beginn des Batches (entsprechend 27% unreaktiertem Ozon) und 61 g/Nm<sup>3</sup> zu Ende des Batches (entsprechend 63,5% unreaktiertem Ozon). Im Trenngefäß am Fuß der Absorptionskolonne trennt sich das Gemisch in eine Flüssigphase und eine Gasphase.

Nach beendeter Ozonolyse beträgt der Chinolingehalt ca. 0,7 g/l entsprechend 1,1% der Ausgangsmenge.

Die aufgenommene Ozonmenge wurde bestimmt und betrug insgesamt ca. 194g entsprechend 111% der Theorie.

**Oxidation:**

Die bei der Ozonolyse erhaltene Lösung wird bei 2 bis 5 °C mit 210 g auf + 5 °C gekühltem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur langsam an und wird durch Kühlung unter 20 °C gehalten. Während der Reaktion beginnt bereits PDC zu kristallisieren. Nach 8 Stunden ist die Reaktion beendet.

Der pH Wert wird auf 1,5 gestellt und das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C gekühlt.

Die ausgefallene PDC wird über eine Nutsche filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C bis zu Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute an kristallisierter

PDC beträgt 217 g, entsprechend 71% der Theorie, in der Mutterlauge sind weitere 30 g enthalten.

Die Mutterlauge wird auf ein Drittel ihres Volumens im Vakuum eingedampft. Nach Kühlung auf 0 °C, Filtration und Trocknung werden weitere 24 g PDC (8% d.Th.) erhalten. Die Ausbeute an isolierter PDC ist somit 241 g (79% d.Th) berechnet auf Chinolin. Gesamt- ausbeute 247 g ( 81%)

Beispiel 30: PDC kontinuierlich in zwei Blasensäulen mit Ozon-split

Es wurde in 2 Blasensäulen (von 2000 mm Länge und 100 mm Durchmesser (Gesamt- volumen 15,7 Liter) ) ozonisiert. Die Apparatur war mit einer Dosierpumpe zur Dosierung von Chinolinlösung in die erste Blasensäule und einer weiteren Dosierpumpe zum Dosieren bereits ozonisierter Lösung aus der ersten Blasensäule in die zweite Blasensäule aus- gerüstet. Jede Blasensäule war mit einer Vorrichtung zum Dosieren von frischem Ozon ver- sehen.

Vorbereitung: Beide Blasensäulen wurden mit je 12 kg einer wässrig schwefelsauren Lösung von Chinolin (Konzentration wie in Beispiel 29) befüllt. Dann wurde in die erste Blasensäule Ozon bis zu einem Chinolingehalt von 15 g/l, in die zweite Blasensäule bis zu einem Chinolingehalt von 1 g/l eingeleitet. Die Gasmenge betrug jeweils 10 Nm<sup>3</sup>/h, der Druck 5,3 bar abs und der Ozongehalt 110 g/Nm<sup>3</sup>.

Kontinuierlicher Betrieb: In die zweite Blasensäule (mit der niedrigen Chinolinkonzentration) wurden 3,5 Nm<sup>3</sup>/h Ozongas, in die erste Blasensäule 10 Nm<sup>3</sup>/h Ozongas eingeleitet. Die Chinolinkonzentration wurde durch Dosieren von Reaktionslösung aus der ersten in die zweite Blasensäule zwischen 0,8 und 1 g/l gehalten, die aus der ersten Säule ent- nommene Reaktionslösung wurde durch das gleiche Volumen frischer Chinolin Lösung ersetzt, durch Entnahme einer entsprechenden Menge fertig ozonisierter Lösung aus der zweiten Blasensäule wurde dort das Flüssigkeitsvolumen ebenfalls konstant gehalten. Nach einigen Stunden stellte sich in der ersten Blasensäule eine gleichbleibende Kon-



zentration von 12 g Chinolin / L ein. In der ersten Blasensäule reagierten 97% des eingesetzten Ozons, in der zweiten Blasensäule 95% des eingesetzten Ozons. Es wurde keine Ausfällung von PDC beobachtet. Die Verhältnisse der Chinolinkonzentrationen in den Blasensäulen entsprachen ziemlich genau den Verhältnissen der zur Reaktion gebrachten Ozonmengen.

Der Ozonverbrauch wurde gemessen und betrug ca. 107% der Th, berechnet auf Chinolin. Der Ozonverbrauch war damit nur gering höher als der Verbrauch bei Batch Fahrweise unter Druck.

Aus dem kontinuierlichen Betrieb wurden zu Beginn und am Ende jeweils 1 kg Probe gezogen, diese Probe wie in Beispiel 3 mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert und aufgearbeitet.

Die isolierte PDC Ausbeute betrug zu Beginn des kontinuierlichen Versuchs 58,8 g/kg Probe (77%) und 6,1 g/kg Probe (8%), entsprechend einer isolierten Gesamtausbeute von 85%, am Ende 58,4 g/kg Probe (76,5%) und 6 g/kg Probe (7,8%), entsprechend einer isolierten Gesamtausbeute von 84,3%.

#### Beispiel 31: Vergleichsversuch: PDC kontinuierlich in der Umlaufapparatur

Eine Umlaufapparatur wie in Beispiel 29 wurde kontinuierlich betrieben:

Es werden 4 kg einer wässrigen schwefelsauren Lösung von Chinolin (Zusammensetzung: 6 Gew% Chinolin, 9,1 Gew% Schwefelsäure, Rest Wasser wie in Beispiel 29) mit 2500 NI O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> mit 100 gO<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> batch ozonisiert, bis der Chinolingehalt auf 0,9 g/l abgesunken ist. Dann wird mit gleicher Gasmenge und Ozonkonzentration weiter ozonisiert und die Chinolinkonzentration durch Zudosierung von wässrig schwefelsaurer Chinolinlösung zwischen 0,7 g/l und 0,9 g/l gehalten. Das Abgas enthielt zu Beginn der kontinuierlichen Fahrweise 63 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>, bei Ende des Versuchs 59 gO<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>. Der Ozonverbrauch wurde gemessen und betrug 230% der Th., berechnet auf Chinolin, was auf massive Nebenreaktionen und Weiterreaktionen der Spaltprodukte schließen lässt. Schließlich begann PDC aus der Lösung auszufallen, welche die Absorptionskolonne verstopfte.

Aus dem kontinuierlichen Betrieb wurden zu Beginn und am Ende vor dem PDC Ausfall jeweils 1 kg Probe gezogen und diese Probe wie in Beispiel 29 mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert.

Die isolierte PDC Ausbeute betrug 51,3 g/kg Probe und 5,3 g/kg Probe zu Beginn, entsprechend einer isolierten Gesamtausbeute von 74 %, am Ende 47,2 g/kg Probe und 5,1 g/kg Probe, entsprechend einer isolierten Gesamtausbeute von 68,5 %.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen durch Ozonisierung von ungesättigten organischen Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinischen oder aromatischen Doppelbindungen im Molekül aufweisen und anschließender Aufarbeitung der Ozonisierungsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass ungesättigte organische Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindung im Molekül aufweisen,
  - a) in einem organischen Lösungsmittel oder in einer wässrigen Lösung in 1 bis 2 Schritten kontinuierlich in einer Vorrichtung bestehend aus ein bis zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme und Vorrichtungen zum Trennen von Gas- und Flüssigphase, mit gegenläufigen Eduktströmen mit Ozon in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuss umgesetzt und
  - b) die dabei entstehenden Peroxide in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern aus Schritt a) entweder durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Hydrierung, Oxidation oder Erwärmen in die entsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kontinuierliche Ozonolyse in einer Vorrichtung bestehend aus zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme und Vorrichtungen zum Trennen von Gas- und Flüssigphase, mit gegenläufigen Eduktströmen erfolgt, wobei das Edukt mit einer vom eingesetzten Edukt und den Reaktionsbedingungen abhängigen Ausgangskonzentration in die erste Absorptionsapparatur eingespeist, der Ozon-führende O<sub>2</sub>-Strom mit einer von der Reaktivität des Eduktes abhängigen Ozonkonzentration hingegen in die zweiten Absorptionsapparatur eingebracht wird, sodass in der 1. Absorptionsapparatur das eingesetzte Edukt mit dem Ozonstrom in Kontakt ge-

bracht wird, der nach Durchlauf der 2. Absorptionsapparatur in die 1. Absorptionsapparatur eingespeist wird, wodurch in der 1. Absorptionsapparatur ein Ozonüberschuss vorliegt,

anschließend das Reaktionsgemisch, nach der Reaktion des in die 1. Absorptionsapparatur eingespeisten Ozons mit dem entsprechend eingebrachten Edukt, aus der 1. Absorptionsapparatur austritt, in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt wird, worauf die flüssige Phase, die noch nicht umgesetztes Edukt, Lösungsmittel und das entsprechende Ozonolyseprodukt enthält, in die 2. Absorptionsapparatur eingespeist wird, in die der Ozon-führende  $O_2$ -Strom, mit der gewünschten Ausgangskonzentration an Ozon eingebracht wird, wodurch in dieser Apparatur ein Ozonüberschuss vorliegt, worauf nach beendeter Umsetzung das Reaktionsgemisch nach Austritt aus der 2. Absorptionskolonne wiederum in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt wird, worauf die flüssige Phase, die jetzt nur mehr das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel enthält, sodann der Aufarbeitungsstufe b) zugeführt wird und der in der Gasphase enthaltene geringe Prozentsatz an Ozon gegebenenfalls in die 1. Absorptionsapparatur, zur weiteren Umsetzung neu eingespeisten Edukts, eingebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ozonmenge in Abhängigkeit vom eingesetzten Edukt so gewählt wird, dass sie für reaktive Substanzen einem beinahe stöchiometrischem Ozonverbrauch bis zu etwa 107% der stöchiometrischen Menge und für wenig reaktive Substanzen einem Ozonverbrauch von etwa 107 bis 140%, bevorzugt bis 120%, der stöchiometrischen Menge bezogen auf das Edukt entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangskonzentration des Eduktes in Abhängigkeit vom eingesetzten Edukt und den Reaktionsbedingungen zwischen 1 und 3 mol/l, bezogen auf die Doppelbindungen, liegt.

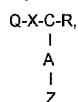
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bevorzugt im Vergleich zum Lösungsmittel oder zum gebildeten Ozonolyseprodukt schnell reagierende Edukte eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- der Eduktstrom in die 1. Absorptionsapparatur eingeleitet und der Ozon-führende O<sub>2</sub>-Strom gleich in die 1. Absorptionsapparatur eingebracht wird, wobei ein Teil des Stromes für die 2. Apparatur abgezweigt und in diese eingespeist wird, sodass ein Ozon-split durchgeführt wird, wodurch in der 1. Absorptionsapparatur wiederum ein Ozonüberschuss vorliegt,
- worauf nach beendeter Umsetzung in der 1. Absorptionsapparatur das Reaktionsgemisch in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt wird,
- die flüssige Phase, die hauptsächlich das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel und restliches, noch nicht umgesetztes Edukt enthält in die 2. Absorptionsapparatur eingebracht wird, wo sie mit dem abgezweigten Ozonstrom in Kontakt gebracht wird, wodurch in der 2. Absorptionsapparatur ein Ozonüberschuss vorliegt,
- worauf nach beendeter Umsetzung das Reaktionsgemisch wiederum in eine Gasphase und eine flüssige Phase getrennt wird
- und die flüssige Phase, die jetzt nur mehr das entsprechende Ozonolyseprodukt in dem eingesetzten Lösungsmittel enthält, der Aufarbeitungsphase (Schritt b) zugeführt wird .
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufteilung des Ozon-führende O<sub>2</sub>-Stromes in einem Verhältnis von 1. Absorptionsapparatur zu 2. Absorptionsapparatur von 50 : 50 bis 90 : 10, erfolgt, wobei der in Absorptionsapparatur 1 und 2 eingespeiste O<sub>2</sub>-Strom 4-10% Ozon enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eduktkonzentration nach Verlassen der 1. Absorptionsapparatur von dem Aufteilungsverhältnis des Ozonstromes abhängt und bei einer Aufteilung von 90:10 bevorzugt 0,1 mol/l bis 0,5 mol/l und bei einer Aufteilung von 50:50 bevorzugt 0,9 bis 2 mol/l beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei im Vergleich zum Lösungsmittel oder zum gebildeten Ozonolyseprodukt schnell reagierenden Edukten, die Ozonolyse in nur einem Schritt, in einer Absorptionskolonne, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 2-9, dadurch gekennzeichnet, dass als Absorptionsapparatur Apparaturen verwendet werden, die einen Gas-Flüssig-Austausch bewerkstelligen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Absorptionsapparaturen Absorptionskolonnen, Blasensäulen, gerührte Reaktoren, Rührkessel, Mischer oder Schleifenreaktoren eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass für die Ozonolyse im wässrigen System Blasensäulen als Absorptionsapparaturen verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Ozonolyse im wässrigen System Blasensäulen als Absorptionsapparaturen verwendet werden und ein Ozon-split gemäß Anspruch 6 durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt a) erhaltenen Peroxide in Schritt b) durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Hydrierung in die entsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen überführt werden, in dem die aus der Ozonolysestufe erhaltene peroxidhaltige Ozonolyseproduktlösung und ein Wasserstoffstrom in eine einen ausreichenden Massentransfer von Wasserstoff in die flüssige Phase gewährleistende Hydrierapparatur eingeleitet wird, in

der ein Lösungsmittel und ein Hydrierkatalysator vorgelegt werden, gegebenenfalls unter gleichzeitig Zudosierung eines basischen Zusatzes zur Regelung des pH-Wertes, worauf das Volumen der Reaktorlösung durch standgeregelten Austrag über die Filtrationseinheit konstant gehalten wird, wodurch der Peroxidgehalt, der ausgetragenen Lösung, der unter 0,01 mol/l liegt, laufend kontrolliert wird.

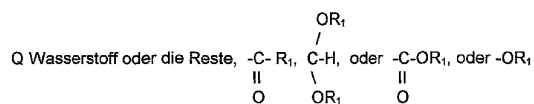
15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydrierapparaturen Rührkessel, Schleifenreaktoren, gerührte oder ungerührte Blasensäulen oder Festbettreaktoren eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass Mono- oder Biscarbo-nyl- oder Hydroxylverbindungen der allgemeinen Formel I



worin

Z entweder OH oder O bedeutet und A für Z gleich OH eine Einfachbindung und für Z gleich O eine Doppelbindung darstellt



bezeichnet, wobei R<sub>1</sub> H bedeutet oder für einen Esterteil steht, der sich von chiralen oder nicht chiralen, primären, sekundären oder tertiären Alkoholen ableitet, X einen geradkettigen oder verzweigten ein- oder zweiwertigen, aliphatischen Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 50 C-Atomen, wobei dieser Alkyl- oder Alkylenrest durch eine

oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein kann; einen gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkyl- oder Alkylrest mit 2 bis 50 C-Atomen, wobei eine oder mehrere der -CH<sub>2</sub>-Gruppen der Alkyl- bzw. Alkylkette durch ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom, ein Schwefelatom oder eine -SO<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt ist; einen Rest der Formel - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und p eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann; einen Phenyl- oder Phenylrest, wobei dieser Phenyl- oder Phenylrest durch eine oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein kann; einen ein- oder zweiwertigen Alkylarylen- oder Alkylenarylenrest mit 7 bis 50 C-Atomen, wobei diese Reste durch eine oder mehrere Gruppen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, substituiert sein können; einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus mit einem oder zwei Heteroatomen im Ring oder eine Einfachbindung zwischen zwei benachbarten C-Atomen bedeutet, und

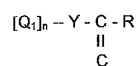
R Wasserstoff, einen C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylrest, -OR<sub>1</sub> oder den

Rest  $\begin{array}{c} \text{-C-OR}_1 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  bezeichnet,

oder X und R gemeinsam einen mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bilden, der ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituiert sein kann, hergestellt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass als ungesättigte organische Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindung im Molekül aufweisen,

Verbindung der allgemeinen Formel II





WO 02/072518

51

PCT/EP02/01478



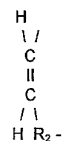
worin n 0 oder 1 ist, Q<sub>1</sub> Wasserstoff oder die Reste



bezeichnet, wobei R<sub>1</sub> wie in Formel I definiert ist,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen unsubstituierten oder einen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituierten Phenyl- oder Pyridylrest, oder für einen -COOR<sub>1</sub>-Rest stehen, oder einen Rest der Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> bedeuten, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und p eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann,

oder, falls n 1 ist und Q<sub>1</sub> den Rest



darstellt, stehen R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen für eine Einfachbindung zwischen zwei benachbarten C-Atomen oder für einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen falls Y einen o-Phenylrest oder einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen und R ein Wasserstoffatom bedeutet,

ansonsten Y dieselbe Bedeutung wie X in Formel I hat, falls n 1 bedeutet, oder falls n für 0 steht, entweder Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sub>3</sub> bzw. mit R<sub>3</sub> und der C=C-Doppelbindung, einen gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 1 bis 50 C-Atomen, der durch

Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel durchbrochen sein kann, oder Y mit R<sub>3</sub> und der C=C-Doppelbindung einen gegebenenfalls substituierten mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen, der ein oder 2 Heteroatome aus der Gruppe S, N oder O enthalten kann, bedeutet, oder Y und R gemeinsam einen mono- oder bicyclischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bilden, der ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituiert sein kann und R wie in Formel I definiert ist, eingesetzt werden.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/072518 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C07B 41/06,  
C07C 45/00, 67/00, 67/39, 69/16, 69/67, 67/313, 67/333,  
67/31, 69/68, C07D 213/48, C07C 67/293

48, A-4060 Leonding (AT); ZIMMERMANN, Curt  
[AT/AU]; Marbach 57, A-4312 Rie in der Riedmark (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01478

(74) Anwalt: KLOSTERMANN, Ingrid; DSM Fine Chemi-  
cals Austria Nfg GmbH & Co KG, St. Peter-Strasse 25,  
A-4021 Linz (AU).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Februar 2002 (13.02.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AG, AL, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DM, DZ, EC, EE, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,  
PH, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 370/01 9. März 2001 (09.03.2001) AT

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG  
GMBH & CO KG [AT/AT]; St.Peter-Strasse 25, A-4021  
Linz (AT).

Veröffentlicht:  
mit internationalem Recherchenbericht  
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOIMSTEIN,  
Engelbert [AT/AT]; Schillerplatz 22, A-4070 Elferding  
(AT); SAJTOS, Alexander [AT/AT]; Hartackerstrasse

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 28. November 2002

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONOCARBONYL COMPOUNDS OR BISCARBONYL COMPOUNDS OR HY-  
DROXYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO- ODER BISCARBONYL- ODER HYDROXYLVERBIN-  
DUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monocarbonyl compounds or biscarbonyl compounds or hydroxyl  
compounds by ozonizing unsaturated organic carbon compounds that, per molecule, have one or more olefinic or aromatic double  
bonds, which can be cleaved by ozone, and by subsequently processing the ozonization products. According to the inventive method,  
unsaturated organic carbon compounds that, per molecule, have one or more olefinic or aromatic double bonds, which can be cleaved  
by ozone, are: (a) in 1 to 2 steps, continuously reacted with ozone in stoichiometric quantities or in excess while using counter  
educt currents and being in an organic solvent or in an aqueous solution inside a device, which consists of one to two absorption  
apparatuses, of devices for carrying away reaction heat, and of devices for separating the gas and liquid phases, and; (b) the peroxides  
resulting therefrom are, according to reaction parameters from step (a), converted into the corresponding monocarbonyl compounds  
or biscarbonyl compounds or hydroxyl compounds either by continuous or discontinuous hydrogenation, oxidation or heating.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Biscarbonyl- oder Hydroxylverbindungen durch Ozonisierung  
von ungesättigten organischen Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische  
Doppelbindungen im Molekül aufweisen und anschließender Aufarbeitung der Ozonisierungsprodukte, wobei ungesättigte organi-  
sche Kohlenstoffverbindungen, die eine oder mehrere durch Ozon spaltbare olefinische oder aromatische Doppelbindungen im Molekül  
aufweisen, (a) in einem organischen Lösungsmittel oder in einer wässrigen Lösung in 1 bis 2 Schritten kontinuierlich in einer Vor-  
richtung bestehend aus ein bis zwei Absorptionsapparaturen, Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme und Vorrichtungen zum  
Trennen von Gas- und Flüssigphase, mit gegenläufigen Eduktströmen mit Ozon in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuss  
umgesetzt und (b) die dabei entstehenden Peroxide in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern aus Schritt (a) entweder durch  
kontinuierliche oder diskontinuierliche Hydrierung, Oxidation oder Erwärmen in die entsprechenden Mono- oder Biscarbonyl- oder  
Hydroxylverbindungen überführt werden.

WO 02/072518 A3

---

**WO 02/072518 A3**

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/01478
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07B41/06 C07C45/40 C07C67/00 C07C67/39 C07C69/716 C07C69/67 C07C67/313 C07C67/333 C07C67/31 C07C69/68 C07D213/48 C07C67/293 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C07D C07B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 242 309 A (CARDUCK FRANZ-JOSEF ET AL) 30 December 1980 (1980-12-30) column 10, line 24 - line 43 figure 3	1-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 513 (C-1111), 16 September 1993 (1993-09-16) & JP 05 140030 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL; OTHERS: 01), 8 June 1993 (1993-06-08) abstract	1
P, X	EP 1 095 700 A (FRISCHE GMBH) 2 May 2001 (2001-05-02) examples figure 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 September 2002		24/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5815 Patanklaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Diederien, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP 02/01478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4242309	A	30-12-1980	DE 2754366 A1 13-06-1979 BE 872556 A1 06-06-1979 NL 7811326 A 11-06-1979 US 4185025 A 22-01-1980
JP 05140030	A	08-06-1993	NONE
EP 1095700	A	02-05-2001	EP 1095700 A1 02-05-2001 EP 1095699 A2 02-05-2001 JP 2001190947 A 17-07-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/01478
<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07B41/06 C07C45/40 C07C67/00 C07C67/39 C07C69/716 C07C69/67 C07C67/313 C07C67/333 C07C67/31 C07C69/68 C07D213/48 C07C67/293		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstufe (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C07C C07D C07B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstufe gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bibl. Anspruchs Nr.
X	US 4 242 309 A (CARDUCK FRANZ-JOSEF ET AL) 30. Dezember 1980 (1980-12-30) Spalte 10, Zeile 24 - Zeile 43 Abbildung 3	1-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 513 (C-1111), 16. September 1993 (1993-09-16) & JP 05 140030 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL; OTHERS: 01), 8. Juni 1993 (1993-06-08) Zusammenfassung	1
P, X	EP 1 095 700 A (FRISCHE GMBH) 2. Mai 2001 (2001-05-02) Beispiele Abbildung 1	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Solche Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *B* Altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann alleine aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2002		24/09/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 8015 Patentreffen 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 01 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Diederer, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/01478	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören					
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4242309	A	30-12-1980	DE	2754366 A1	13-06-1979
			BE	872556 A1	06-06-1979
			NL	7811326 A	11-06-1979
			US	4185025 A	22-01-1980
JP 05140030	A	08-06-1993	KEINE		
EP 1095700	A	02-05-2001	EP	1095700 A1	02-05-2001
			EP	1095699 A2	02-05-2001
			JP	2001190947 A	17-07-2001



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 69/716	C 0 7 C 69/716	Z
C 0 7 D 213/46	C 0 7 D 213/46	
C 0 7 D 213/48	C 0 7 D 213/48	

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(72)発明者 クロイムシュタイン・エンゲルベルト

オーストリア国、エフェルディング、シーファープラッツ、2 2

(72)発明者 サイトス・アレクサンダー

オーストリア国、レオンディング、ハルトアッカーストラッセ、4 8

(72)発明者 ツィンマーマン・クルト

オーストリア国、リー・イン・デア・リートマルク、マールバッハ、5 7

F ターム(参考) 4C055 AA01 BA01 BA02 BA16 BA18 BB15 CA01 CA02 CA16 CA18

CB15 DA01 DA16 DA18 DB15

4H006 AA02 AC40 AC43 AC44 AC45 BB10 BB31 BC10 BC31 BD20

BD70 BE20 BE30 BE31 BR10 KA31