

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 125490

Int. Cl. C 07 f 1/12 Kl. 12 o-11

Patentsøknad nr. 4960/68 Inngitt 11.12.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 13.6.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 18.9.1972

Prioritet begjært fra: 12.12.1967 Tyskland,
nr. F 54 287

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt (Main), 80, Tyskland.

Oppfinnere: Hans Jürgen Arpe, Am Hirtengraben 19,
Fischbach/Taunus og Lothar Hörnig, Rauenthaler Weg 14,
Frankfurt/Main, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fast gullhydroksydiacetat til anvendelse som katalysator
samt fremgangsmåte til dets fremstilling.

Oppfinnelsens gjenstand er gullhydroksydiacetat og fremgangsmåte til dets fremstilling. Gullhydroksydiacetatet med formel $\text{Au}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ er en ny definert gullforbindelse som har spesielt gunstige egenskaper for anvendelse som katalysator eller som bestanddel av katalysatorer for homogene eller heterogene reaksjoner. Det kan videre tjene som utgangsstoff for fremstilling av andre organiske gullforbindelser som eksempelvis for omsetning med propionsyre til gullhydroksydipropionat eller med andre karboksylsyrer eller med kompleksdannere som f.eks. acetylaceton til de tilsvarende gullforbindelser. Den eddiksyreoppløsning av gullhydroksydiacetat kan for fremstilling av dobbeltsalter eller av kompleksforbindelser blandes med andre salter, som f.eks. alkaliacetater og deretter inndampes.

De katalytiske resp. ko-katalytiske egenskaper av gull i form av salter eller av komplekssalter eller av elementært metall er spesielt i den senere tid iakttatt ved oksydasjonsreaksjoner eller med disse kombinerte reaksjoner, f.eks. ved acetoksyleringen av olefiner og aromater. Spesielt fremstillingen av katalysatorer til fremstilling av vinylacetat eller fenylacetat med hjelp av palladiumgull-katalysatorer i gassfase er et slikt spesifikt anvendelsesområde av gullsalter og kompleksforbindelser av gull.

De ovennevnte reaksjoner stiller til katalysatorene meget store renhetskrav med hensyn til fravær av bestemte anioner, f.eks. klorid-, bromid- eller cyanidioner. Forstyrrende kan kloridioner eller klorholdige forbindelser virke som ved katalytiske reaksjoner som eksempelvis ved fenylacetatfremstillingen virker som inhibitorer. Også noen andre forbindelser som nitrogenforbindelser, f.eks. aminer, amider, cyanider, fosforforbindelser som f.eks. fosfater, fosfin-komplekser eller svovelforbindelser som f.eks. sulfater, sulfoner, sulfoksyder og sulfider kan forholde seg som katalysatorgifter. Derfor er det for aktivitet, selektivitet og levetid av slike katalysatorer meget avgjørende at disse forstyrrende forbindelser utelukkes mest mulig allerede ved katalysatorens fremstilling som eksempelvis under bærematerialets impregnering da selv ved omhyggelig utvaskning kan de ovennevnte inhibitorer ikke eller meget vanskelig helt eller mest mulig fjernes.

Ved anvendelsen av det ifølge oppfinnelsen fremstilte gullhydroksydiacetat lyktes det første gang å unngå de ved nærvær av forstyrrede fremmedioner betingede vanskeligheter ved katalytiske reaksjoner. Et ytterligere betraktelig fremskritt ved gullhydroksydiacetat består i at det nå første gang er mulig å påføre de forskjellige katalysatorbestanddeler på bærematerialet i et fremgangsmåte-trinn og å unngå uhomogeniteter ved fordeling av katalysatorbestanddelene.

Bortsett fra alkaliaurater som f.eks. kaliumaurat som bare er bestandig i alkalisk oppløsning og dermed utelukker det samtidige nærvær av mange metallsalter i oppløst form og således er uegnet til impregnering av bærere med metallsaltblandinger, er det i literaturen ikke utskrevet noen i nøytral eller sur vandig oppløsning eller også i organisk oppløsningsmiddel oppløselige gullforbindelser som er fri for de ovennevnte forstyrrende inhibitorer.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte til fremstilling av fast krystallinsk gullhydroksydiacetat, idet fremgangsmåten

er karakterisert ved at man befrir en vannholdig oppløsning som inneholder gullioner og acetationer etter kjente metoder for oppløsningsmidler og igjen oppløser det derved dannede residu i et dialkylketon og utfeller og adskiller gullhydroksydiacetatet ved tilsetning av et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbon med et kokepunkt høyere enn 85°C.

En ofte foretrukket utførelsesform av denne fremgangsmåte består eksempelvis i at man tildamper den vannholdige oppløsning ved temperaturer fra 0 til 30°C i en egnet innretning, f.eks. i en rotasjonsfordamper og befrir for spor iseddik i vakuumeksikator over kaliumhydroksyd. Det gulbrune, amorge produkt opptas med en liten mengde av et polart oppløsningsmiddel, f.eks. et dialkylketon, fortrinnsvis aceton eller metyletylketon og ved tilsetning av et upolart oppløsningsmiddel som f.eks. alifatiske, cykloalifatiske eller aromatiske hydrokarboner med kokepunkt under 85°C, fortrinnsvis cykloheksan eller lavere kokende petroleter utfeller som findelt, gulbrunt salt.

Det var overraskende at gullhydroksydiacetat lar seg fremstille på ovennevnte måte da det var kjent at gullforbindelser i nærvær av organiske stoffer er meget labile og lett reduseres til metall. Videre var det overraskende at en forbindelse med formel $\text{Au}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ overhodet er eksisterende da det hittil verken har vært kjent en ikkekompleks eller en kompleksforbindelse av gull som foruten en eller flere organiske rester bare inneholder oksygen som heteroatom.

Gullhydroksydiacetat er godt oppløselig i vann og i lavere alifatiske karboksylsyrer som eddiksyre, propionsyre eller isomørsyre. Den til å begynne med gode oppløselighet av amorft gullhydroksydiacetat i aceton eller metyletylketon avtar når det ved utfelling med petroleter eller cykloheksan er overgått i en krystallinsk form og samme kjemiske sammensetning. I oppløsninger av alkohol, f.eks. metanol, etanol, isopropanol eller i oppløsningsmiddelblandinger som inneholder de ovennevnte alkoholer, er gullhydroksydiacetat godt oppløselig. Gullhydroksydiacetatet reduseres imidlertid i disse oppløsninger hurtig til metallisk gull. Ved værelsestemperatur er gullhydroksydiacetatet uoppløselig i alifatiske, cykloalifatiske eller aromatiske hydrokarboner.

Gullhydroksydiacetatet lar seg entydig karakterisere ved

125490

en C, H, O- og gull-analyse som analysen i eksempel 1 viser. Gullhydroksydiacetatet tilkommer følgende formelen $\text{Au}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. Også IR-analysen viser de for tungmetallacetat karakteristiske bånd. Ved gullhydroksydiacetatets oppvarming i luft inntreffer det allerede ved temperaturer mellom 60 og 100°C langsom sintring under mørkfarvning.

Eksempel.

20 ml av en 96%-ig eddiksyre som inneholder 58 mg gull, delvis i ioneform, delvis kolloidalt oppløst og som derfor er grønnaktig farvet, filtreres og befris ved værelsestemperatur i rotasjonsfordamper for eddiksyre.

Det amorfe, glassaktige, gulbrune residu kan i vakuum-eksikator over kaliumhydroksyd befris for eddiksyrespor. Hurtigere imidlertid, lar den resterende eddiksyre seg fjerne fra gullhydroksydiacetatet på følgende måte:

Man oppløser det glassaktige residu i ca. 5 ml kald acetone, filtrerer og utfeller ved tilsetning av ca. 20 ml cykloheksan gullhydroksydiacetatet som fint, gulbrunt pulver. Oppløsningsmiddelrestene fjernes ved to timers evakuering ved et undertrykk på ca. 0,1 torr. Utbyttet utgjør derved 0,42 g = 43% av det teoretiske. Da det vesentlig bare danner seg metallisk gull som biprodukt, er utbyttet ved fremstilling av gullhydroksydiacetat referert til anvendt gullmengde omtrent kvantitativt. Således fremstilt gullhydroksydiacetat viser følgende sammensetning:

Vektprosent	Eksperimentell	Teoretisk
C	14,4/14,1	14,45
H	2,0/2,1	2,11
O	20,1/20,1	24,1
Au	60,15%	59,32%

P a t e n t k r a v :

1. Fast gullhydroksydiacetat til anvendelse som katalysator, k a r a k t e r i s e r t ved at det har formelen $\text{Au}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$.
2. Fremgangsmåte til fremstilling av fast krystallinsk gullhydroksydiacetat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man befrir en vannholdig oppløsning som inneholder gullioner og acetationer etter kjente metoder for oppløsningsmidler og igjen oppløser det derved dannede residu med et dialkylketon og utfeller og adskiller gullhydroksydiacetatet ved tilsetning av et alifatisk,

cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbon med et kokepunkt lavere enn 85°C.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at den vannholdige oppløsning utenom gull- og acetationer ikke inneholder ytterligere metallioner og syreanioner.

Anførte publikasjoner: -