



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135821**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 07 C 69/16, C 07 C 69/18

(21) Patensøknad nr. 4312/72

(22) Inngitt 24.11.72

(23) Løpedag 24.11.72

(41) Alment tilgjengelig fra 29.05.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.02.77

(30) Prioritet begjært 26.11.71, Italia, 31735 A/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av karbonylforbindelser.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
SNAM PROGETTI S.P.A.,  
Corso Venezia 16,  
Milano,  
Italia.

(72) Oppfinner  
GIUSEPPE NATTA, Sant' Angelo Lodigiano,  
ITALO PASQUON, Milano,  
Italia.

(74) Fullmektig  
Siv.ing. Audun Kristensen,  
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.  
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

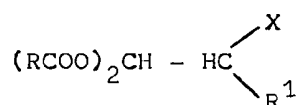
Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av glykol-ester derivater som er nyttige mellomprodukter for fremstilling av aminosyrer.

Det er fra J. Smidt, Angew. Chemie, 17 (1959), side 176-182 kjent at det er mulig å oksydere olefiner for å oppnå mettede adehyder og ketoner med samme antall karbonatomer i nærvær av palladium-holdige katalysatorer i et vandig løsningsmiddel og det er spesielt mulig å oppnå acetaldehyd fra etylen, aceton og propion-aldehyd fra propylen osv.

Det er også kjent at hvis den samme fremgangsmåte anvendes med olefinforbindelser med elektron-tiltrekkende grupper som inneholder heteroatomer i 1- eller 2-stillingene i forhold til dobbeltbindingen, vil det ikke kunne iakttas noen oksydasjon men det foregår en elimineringsreaksjon. F.eks. kan ikke vinyl-acetat oksyderes til triacetylglykolaldehyd men elimineringen av acetylgruppen foregår under dannelsen av acetaldehyd.

Det er nå funnet at det er mulig å oksydere olefinforbindelser, som i 1-stillingen er substituert med elektron-tiltrekkende grupper til de tilsvarende karbonylderivater.

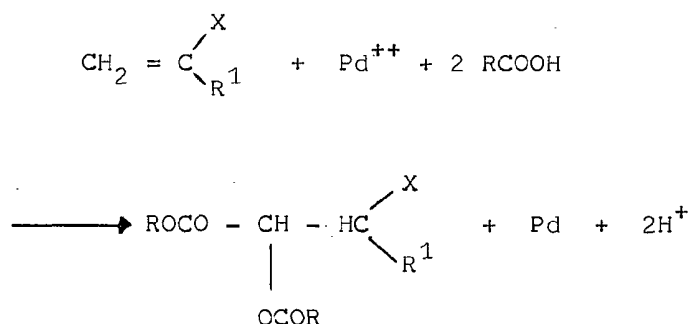
Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av glykolestere med den generelle formel



135821

hvor  $X$  betyr  $\text{RCOO}$  eller  $\text{Cl}$  idet  $\text{RCOO}$  står for acetoksy- eller propionylloksy-resten, og  $\text{R}^1$  betyr et hydrogenatom eller en alkyl- eller cykloalkylrest med 1 til 8 karbonatomer, ved oksydasjon av tilsvarende olefinforbindelser i nærvær av palladium (II)-klorid ved en temperatur på fra 25 til  $100^\circ \text{C}$ , og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at oksydasjonen gjennomføres i et vannfritt løsningsmiddel med den alminnelige formel  $\text{RCOOH}$  i nærvær av  $\text{RCOO}^-$ -ioner idet  $\text{RCOO}$  har den ovennevnte betydning.

Under betingelsene i henhold til oppfinnelsen foregår oksydasjonen av dobbeltbindingen under dannelse av en diester i henhold til følgende reaksjonsskjema

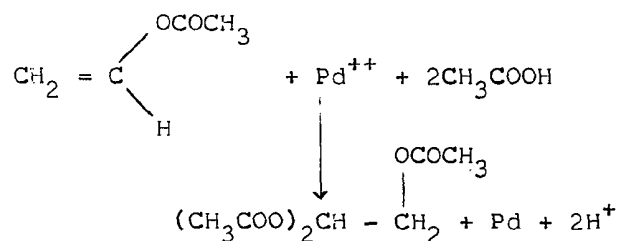


hvor  $\text{R}$ ,  $\text{X}$  og  $\text{R}^1$  har den ovennevnte betydning.

Som forløper for  $\text{R-COOO}^-$ -ionene, kan anvendes natriumacetat, kaliumacetat, kalium- eller natrium-propionat. Fortrinnsvis er mengden av de nevnte forløpere for  $\text{R-COOO}^-$ -ionene ekvivalent med antall mol anvendt palladium (II)-klorid.

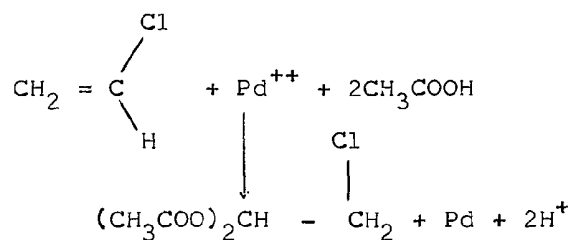
De følgende utførelseseksempler skal illustrere oppfinnelsen.

135821

Eksempel 1:

0,01 mol vinylacetat ble innført i en kolbe sammen med 25 ml iseddik og 2 ml eddiksyreanhydrid. Deretter ble 0,01 mol  $\text{PdCl}_2$  og 0,01 mol natriumacetat tilført.

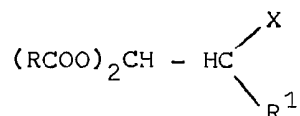
Det foregikk en utfelling av natriumklorid og etter omrøring ved  $35^\circ \text{C}$  i 3 timer ble eddiksyre og eddiksyreanhydrid avdampet under redusert trykk. Resten besto av metallisk palladium, triacetyl-glykolaldehyd og andre produkter. Etter ekstrahering med trikloretylen og destillasjon under redusert trykk ble det oppnådd 1,5 g triacetyl-glykolaldehyd (utbytte 75%).

Eksempel 2:

Eksempel 1 ble gjentatt med den unntagelse at det ble anvendt vinylklorid istedet for vinylacetat.

Det ble også her oppnådd et utbytte på 75%.

Fremgangsmåte for fremstilling av glykolestere med den generelle formel



hvor  $X$  betyr  $\text{RCOO}$  eller  $\text{Cl}$  idet  $\text{RCOO}$  står for acetoksy- eller propionyloksy-resten, og  $\text{R}^1$  betyr et hydrogenatom eller en alkyl- eller cykloalkylrest med 1 til 8 karbonatomer, ved oksydasjon av tilsvarende olefinforbindelser i nærvær av palladium (II)-klorid ved en temperatur på fra 25 til  $100^\circ \text{C}$ , karakterisert ved at oksydasjonen gjennomføres i et vannfritt løsningsmiddel med den alminnelige formel  $\text{RCOOH}$  i nærvær av  $\text{RCOO}^-$ -ioner, idet  $\text{RCOO}$  har den ovennevnte betydning.