

Giulio Natta ed Enrico Beati a Milano

Ddp: 8 agosto 1945; Dcs: 27 novembre 1945

Procedimento per la produzione di ossiacidi e di poliacidi applicabili per la produzione di resine sintetiche partendo da acidi non saturi

È noto che certi composti organici con saturi possono reagire a pressioni superiori alle 20 atmosfere con ossido di carbonio ed idrogeno in presenza di adatti catalizzatori con produzione di aldeidi aventi un atomo di carbonio in più del composto organico di partenza.

È risultato che tale reazione non è generale per tutti i composti organici contenenti un doppio legame, poiché per i composti non saturi nei quali il doppio legame è coniugato con altri gruppi olefinici o con gruppi alcoolici, aldeidici od acidi o con gruppi aromatici la reazione di ossosintesi non ha luogo od è inquinata in modo tale da reazioni secondarie da non essere praticamente applicabile. I composti ossigenati quali le aldeidi ed alcoli non saturi, aventi il doppio legame non lontano dal gruppo ossigenato, e così pure le diolefine reagiscono in modo complesso e non forniscono con rese convenienti quelle aldeidi, che si prevederebbero se la ossosintesi decorresse con tali composti così semplicemente come avviene con le olefine alifatiche.

Gli acidi non saturi liberi reagiscono difficilmente anche operando a pressioni molto elevate, mentre reagiscono più facilmente con ossido di carbonio e idrogeno qualora si impieghino sotto forma di esteri di alcoli mono- o polivalenti.

Si è ora trovato che la reazione decorre con buone rese solo quando si adoperino acidi grassi non saturi aventi il doppio legame lontano dal gruppo carbossilico.

Inoltre è risultato possibile far reagire con ossido di carbonio ed idrogeno tali esteri di acidi non saturi anche operando a pressioni relativamente basse, alle quali non era noto che la ossosintesi potesse avvenire.

A tale scopo è sufficiente far circolare una mi-

sceia circa equimolecolare di ossido di carbonio ed idrogeno in un recipiente mantenuto a 100-110° contenente una sospensione del catalizzatore nell'estere dell'acido non saturo, ed è sufficiente che la pressione gassosa sia superiore alle 10 atmosfere.

In tali condizioni i composti non saturi volatili non reagiscono, anche quelli più semplici: ad esempio per l'etilene ed i propileni occorre operare a pressioni superiori alle 30 atmosfere.

Il catalizzatore più adatto per la reazione è risultato l'ossido di cobalto parzialmente ridotto, attivato con altri ossidi meno riducibili quale l'ossido ferrico.

La presenza di tracce di nichelio nel cobalto non è praticamente nociva, mentre è nociva la presenza di ossido di manganese.

Come prodotto primario della reazione si ha la fissazione di un gruppo aldeidico CHO ad uno dei due atomi di carbonio precedentemente legato dal doppio legame con contemporanea saturazione con un atomo di idrogeno dell'altro atomo di carbonio.

La reazione ha luogo a temperature relativamente basse, di circa 100° o superiori. Elevando però la temperatura ad esempio sopra i 140°-150° si ha la possibilità di idrogenare il gruppo aldeidico formato, con produzione di un gruppo alcoolico. Risulta allora, come prodotto principale, qualora si prolunghi il tempo di reazione, un estere di ossiacido, avente un atomo di carbonio in più dell'acido non saturo impiegato. Più facilmente ha luogo la idrogenazione del gruppo aldeidico sostituendo idrogeno puro alla miscela di ossido di carbonio ed idrogeno.

Nel caso che, operando a bassa pressione, ci si fermi alla aldeide, è possibile usare quest'ul-

steri degli ossiacidi corrispondenti avviene, elevando la temperatura sopra i 150° e preferibilmente sostituendo poi la miscela di ossido di carbonio ed idrogeno con solo idrogeno.

5 5^a Procedimento secondo le rivendicazioni da 1^a a 3^a, caratterizzato dal fatto, che la reazione viene condotta a temperatura bassa, sotto 120°, e che il prodotto della reazione, eventualmente separato da parte del catalizzatore per decanta-
10 tazione o filtrazione, viene direttamente sotto-

posto ad ossidazione con ossigeno od aria per ottenere un prodotto costituito prevalentemente da esteri di poliacidi.

6^a Procedimento secondo le rivendicazioni da 1^a a 5^a, caratterizzato dal fatto che gli esteri 15 vengono saponificati, e che gli ossiacidi od i poliacidi ottenuti vengono usati per la fabbricazione di prodotti di condensazione per semplice sdisidratazione o per reazione con polialcoli o poliammine. 20