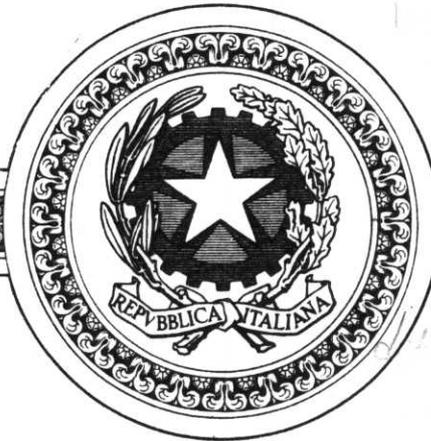


103

N. 578731



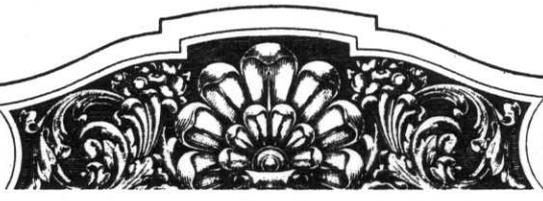
U 146

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

---

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



<b>MONTECATINI</b>	Oggetto: <b>AVVISO</b>	Stato: <b>ITALIA</b>
Emittente <b>BREV - BREVCO</b>	<b>Deposito Domanda Brevetto in:</b>	Ns. rif.: <b>U.146</b>
Argomento: <b>Sintesi del cromo esacarbonile -</b>		Eventuale riferim. licenziante <b>/SO</b>

Come da Vostro incarico, abbiamo depositato la suddetta richiesta di brevetto, di cui Vi diamo qui sotto gli estremi provvisori, mentre ci riserviamo di tenerVi al corrente sull'ulteriore svolgimento della pratica:

*Il Brev*

Titolare

**SOC. MONTECATINI - MILANO.**

Inventore

**Prof. Giulio Natta, Dott. Raffaele Ercoli e Dott. Fausto Calderazzo.**

Titolo

**"PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DEL CROMO ESACARBONILE."**

Data deposito

**4/2/1957**

N. di dep.

**671**

N. di classifica

Priorità

*concesso il 01.07.58 con il n. 578731*

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

*Squat*

*40*

DESTINATARI:

N. testi allegati

Spett.le	SEID/ST - Sede	2
⑨ c.p.c.	PERS "	
" " "	DOPEC "	
→ " "	Prof. Giulio Natta	1
" " "	Dott. Raffaele Ercoli	1
" " "	Dott. Fausto Calderazzo	1

Milano, il

**7/2/1957**

Descrizione del trovato avente per titolo: "Procedimento per la sintesi del cromo esacarbonile" a nome Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica -

E' nota da molti anni (A.Job e A.Cassa1926) la sintesi del cromo esacarbonile per azione dell'ossido di carbonio a pressione atmosferica o superatmosferica sopra una sospensione di tricloruro cromico anidro in etere etilico anidro contenente un reattivo del Grignard, come ad esempio il bromuro di fenilmagnesio od il bromuro di etilmagnesio. La reazione viene generalmente attuata a temperature inferiori alla temperatura ambiente, comprese fra  $-70^{\circ}\text{C}$  e  $+10^{\circ}\text{C}$ , impiegando il reattivo del Grignard in proporzioni molari molto superiori all'unità rispetto al tricloruro cromico.

In esperienze su scala molto piccola, B.B.Owen ed altri ottennero piccole quantità di cromo esacarbonile grezzo (con resa rispetto al cromo intorno al 60%) per reazione fra tricloruro cromico anidro, ossido di carbonio a 50 atmosfere e bromuro di fenilmagnesio, impiegato in rapporto molare  $>5:1$  rispetto al tricloruro cromico.

Recentemente E.O.Fischer ha comunicato di aver preparato cromo esacarbonile a partire da cromo-bisciclopentadienile e ossido di carbonio a  $250^{\circ}\text{C}$ .

I metodi di sintesi suaccennati sembrano essere i soli finora conosciuti ed appaiono talmente costosi da doversi escludere la loro applicabilità alla produzione di cromo esacarbonile su larga scala.

Essi inoltre sembrano applicabili unicamente a ben determinati composti del cromo come il tricloruro cromico anidro, il cloruro di cromile o il cromo biscicloesapentadienile.

La produzione di cromo esacarbonile con procedimenti economicamente convenienti, presenta d'altronde un notevole interesse pratico, in quanto il composto può trovare utilizzazione sia come agente catalitico in reazioni di sintesi organiche e di polimerizzazione, sia come mezzo particolarmente adatto per il rivestimento e la placcatura di superfici metalliche, sia come agente capace di modificare le caratteristiche di combustione dei carburanti.

Scopo della presente invenzione è appunto un procedimento relativamente economico e semplice per la sintesi del cromo esacarbonile, tale da rendere accessibile tale composto anche su scala industriale.

Noi abbiamo infatti trovato, e costituisce oggetto della presente invenzione, che alcuni composti comuni e facilmente accessibili del cromo trivalente e del cromo bivalente, come ad esempio l'acetato cromico secco, l'etilesancato cromico, il triclorotripiridincromo, l'acetilacetato cromico, il cloruro cromico anidro, l'aminoacetato cromico, lo

xantogenato cromatico, l'acetato cromatico ed altri sali e complessi del cromo, preferibilmente usati allo stato anidro, possono essere trasformati in maniera economica e spesso con ottime rese in cromo esacarbonile per trattamento con ossido di carbonio, oppure miscele di ossido di carbonio, idrogeno e/o gas inerti, a pressioni comprese tra 10 e 400 atmosfere ed a temperature comprese tra 80 e 200°C., operando in presenza di :

- 1) particolari composti donatori di elettroni, come piridina o basi piridiche del catrame;
- 2) agenti riducenti metallici, preferibilmente più elettropositivi del cromo, come zinco, magnesio, alluminio o loro miscele o leghe tra loro o con altri metalli, oppure idruri metallici o metallo-alchilici,
- 3) piccole quantità di attivatori come alogeni o composti contenenti alogeni.

Invece dei composti anidri di cromo, è possibile usare anche il cromo in polvere, specialmente se prodotto per elettrolisi, e certe leghe del cromo con metalli facilmente attaccabili, come ad esempio la lega cromo-alluminio, sebbene in questo caso la reazione in genere sia più lenta.

Variazioni nelle condizioni operative possono essere realizzate mediante l'impiego di diluenti, come idrocarburi, eteri, chetoni, alcoli, e specialmente impiegando altri solventi aventi il carattere di basi azotate nel senso

di Lewis, come ad esempio l'anilina, la trietanilammina e la dimetilformammide. Talvolta si preferisce impiegare anche una piccola quantità di cromoesacarbonile preformato. In generale i riducenti metallici vengono impiegati in forma di trucioli a larga superficie o di polveri finemente suddivise ed è altresì conveniente impiegarne una quantità non inferiore a quella necessaria per la riduzione completa del cromo allo stato zerovalente. Si comprende quindi, come, nel caso che si voglia trasformare la polvere di cromo in esacarbonile di cromo, sia sufficiente impiegare una piccola quantità di agenti riducenti che hanno la funzione di ridurre i veli di ossidazione superficiale della polvere di cromo, ed a tale scopo si possono usare anche composti metalcalchilici di metalli più elettropositivi del cromo. Nel caso che il riducente sia usato in eccesso, buona parte di esso viene ritrovata non trasformata alla fine della reazione.

L'attivatore contenente alogeni può essere costituito da alogeni elementari o da composti organici od inorganici contenenti uno o più atomi di alogeno capaci di entrare in reazione con almeno uno dei componenti la miscela nelle condizioni di reazione. In generale sono adatti tutti i composti alogenati che sono di carattere acido nel senso di Lewis o possono formare acidi di Lewis nelle condizioni di reazione.

A tale scopo possono essere impiegati ad esempio il triclorotripiridincromo; il cloroformio, il tetracloruro di carbonio, lo iodio elementare, il tribromuro di alluminio, il clorocarbonile di rame, etc. Di preferenza, l'attivatore contenente alogeni viene impiegato in misura dalle 0,1 fino al 2% molare rispetto al cromo.

Il meccanismo attraverso il quale avviene la formazione del cromo esacarbonile nelle condizioni descritte nel presente trovato è tuttora poco chiaro. Condizioni essenziali per la buona riuscita delle sintesi sono l'impiego di un riducente, di una base azotata in concentrazione sensibile e di un attivatore contenente alogeni. A differenza di quanto accade nella sintesi descritta da A.Job e A.Cassal e perfezionata da B.B.Owen ed altri, nel nostro caso si ottiene la formazione di cromo esacarbonile direttamente nel corso della reazione, mentre, secondo gli autori citati, la formazione del cromo esacarbonile avviene nell'idrolisi dei prodotti di reazione per decomposizione di un composto intermedio in cui il cromo è legato all'ossido di carbonio e ad altri gruppi.

La reazione viene condotta in recipienti metallici resistenti alla corrosione, tenuto conto che il metallo o la lega che costituisce il recipiente sono meno elettropositivi delle polveri o dei trucioli metallici introdotti in eccesso come riducenti dei composti del cromo, e che pertanto

gli effetti corrosivi delle piccole quantità di composti alogenati, aventi carattere acido eventualmente presenti nella miscela di reazione, sono impediti o molto attenuati. La separazione del cromo esacarbonile dalla miscela di reazione può essere realizzata distillando in corrente di vapore la miscela di reazione diluita con acqua e filtrando poi il distillato nel quale si trova sospesa la totalità del cromo esacarbonile come solido bianco cristallino. Talvolta può essere opportuno acidificare la miscela nel recipiente di distillazione onde evitare un eccessivo schiumeggiamento.

La separazione del cromo esacarbonile può anche essere realizzata per sublimazione diretta del composto dalla miscela di reazione a 80-110°C in corrente di gas inerte come azoto, idrogeno, ossido di carbonio. Questo metodo è particolarmente adatto a preparazioni su larga scala, in quanto la massima parte del solvente e dell'attivatore, nonché tutto il riducente metallico in eccesso, rimangono nel reattore e possono quindi essere immediatamente riutilizzati per un nuovo ciclo di sintesi del cromo esacarbonile, previa aggiunta dei materiali consumati.

Per la separazione del cromo esacarbonile dai prodotti di reazione si può ricorrere infine anche a estrazione con solventi adatti, come etere dietilico, cloroformio, tetracloruro di carbonio e idrocarburi di qualunque classe.

La sintesi può essere condotta facilmente in modo continuo introducendo nella parte alta di una torre di reazione la sospensione o la soluzione del riducente nella fase liquida contenente il composto del cromo e l'attivatore, ed iniettando dal basso una corrente di ossido di carbonio o di ossido di carbonio ed idrogeno sotto pressione.

Alla sommità della torre si preleva continuamente un'aliquota del gas che contiene vapori di esacarbonile di cromo. Separato il carbonile per raffreddamento, il gas può essere rimesso in ciclo previo aggiustamento della sua composizione.

Nell'attuazione pratica della sintesi su scala commerciale, la separazione del carbonile dalla fase liquida, il riciccolo del liquido di reazione, etc. possono essere effettuati in modo continuo sulla base della presente invenzione. Forniamo qui una serie di esempi illustrativi del procedimento descritto che non è però limitato da essi.

#### Esempio 1

Una soluzione contenente 0,054 moli di tricolorotripiridincromo per 100 grammi di piridina viene introdotta in una autoclave oscillante, in presenza di 10 grammi di magnesio, e sottoposta per sette ore all'azione di una miscela di CO e H<sub>2</sub> in rapporto molare 1:2 sotto una pressione di 280 atmosfere, a 160-170°C.

Per distillazione del prodotto di reazione in corrente di

vapore, si ottiene cromo esacarbonile nella misura del 25% del cromo impiegato.

#### Esempio 2

In un'autoclave oscillante della capacità di  $\text{cm}^3$  80 si introducono g 1,5 di magnesio in polvere, g 0,23 di cromo esacarbonile, g 6,25 di acetato cromico secco, g 0,3 di iodio e g 38 di piridina. Si comprime nell'autoclave una miscela di CO e  $\text{H}_2$  in rapporto equimolecolare sino a 240 atmosfere e si riscalda a  $125^\circ\text{C}$  per 80 ore.

Coi metodi descritti si ottengono g 2 di cromo esacarbonile puro, con un rendimento di circa il 30%.

#### Esempio 3

In questo esempio è illustrata la preparazione del cromo-esacarbonile in via discontinua a partire da acetilacetato cromico, con diversi reagenti e attivanti e con impiego di miscele CO -  $\text{H}_2$  di diversa composizione, o anche di solo CO. Si è operato in tutti i casi in un'autoclave oscillante della capacità di 450 cc; al termine della reazione l'autoclave è stata raffreddata, i gas residui allontanati e la miscela di reazione distillata in corrente di vapore per separare il carbonile.

Le condizioni usate ed i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 1.

Tabella 1

Sintesi di cromo esacarbonile a partire dall'acetilacetato cromico

Cromo acetil- acetato g	Base azotata tipo g	Riducente tipo g	Attivatore tipo g	Rapporto molare CO:H <sub>2</sub>	Pressione a temp. amb. atm.	Tempera- tura °C	Durata ore	Cr(CO) <sub>6</sub> ottenuto gr.
17,5	piridina 75	zinco 7	iodio 1	1:2	220	160	10	1,1
17,5	" 75	magnesio 2,5	iodio 1,5	1:5	230	150-155	9	4,4
17,5	" 75	" 4	" 1,5	1:0	170	150	3	9,1
17,0	" 75	" 4,5	cloro- formio 1,5	1:1,5	220	160-170	3	9,7
35	basi piri- diche p.eb. 132-155°C 150	" 9	iodio 1,1	1:1	205	160	6	11,3
17,5	piridina 80 (a)	" 8	iodio 1	1:0	190	115	5	2
17,8	piridina 150	" 5,4	iodio 0,5 [CuCOCl] <sub>n</sub> 4	1:0	150	110	3	10

(a) sono stati impiegati gr. 60 di metanolo come diluente.

(b) il metallo è stato impiegato sotto forma di trucioli, mentre nelle altre esperienze descritte in tabella il metallo è stato impiegato sotto forma di polvere.

#### Esempio 4

In un'autoclave oscillante della capacità di 1.710 cm<sup>3</sup>

si introducono g 140 di acetilacetato cromatico, g 4 di iodio elementare, g 20 di magnesio in polvere e g 400 di basi piridiche distillate fra 132 e 155°C.

Successivamente si introduce nell'autoclave una miscela di

CO e H<sub>2</sub> in rapporto 10:1 fino alla pressione di 190 atmosfere

e si riscalda rapidamente l'autoclave fino a 170°C. In

sei ore la pressione diminuisce da 320 a 240 atmosfere.

Successivamente l'autoclave viene raffreddata fino alla

temperatura di 125°C, dopodiché una parte della fase gassosa

viene prelevata lentamente per mezzo di una valvola e

fatta passare per un sistema di refrigerazione nel quale

si raccolgono g 4 di cromo esacarbonile, ottenuto per con-

densazione dei suoi vapori contenuti nella fase gassosa

proveniente dal recipiente di reazione.

Successivamente l'autoclave viene raffreddata a temperatura

ambiente. Si allontanano i gas residui e si collega l'au-

toclave con un condensatore di vetro a largo raggio .

Si riscalda l'autoclave a 120°C immettendovi dal basso una

lenta corrente di ossido di carbonio. Si raccolgono così

sul condensatore g 20 di cromo esacarbonile cristallino,

direttamente sublimato dal recipiente di reazione.

Le basi piridiche, i carbonili di cromo ed il magnesio me-

tallico in eccesso rimasti nell'autoclave sono riutilizza-

bili in un ciclo successivo.

#### Esempio 5

Si sospendono 18 g di acetato cromoico e 6 g di magnesio in polvere in 150 cm<sup>3</sup> di piridina contenente 1 g di iodio elementare. La miscela viene trattata in autoclave per 7 ore a 165°C con un gas costituito da ossido di carbonio ed idrogeno in rapporto molare 2:1, alla pressione di 300 atmosfere. Dopo raffreddamento ed allontanamento dei gas, i prodotti della reazione vengono sospesi in 1,5 litri di acqua, acidificati con acido cloridrico e distillati in corrente di vapore. Si ottengono nel distillato 10 g di cromo esacarbonile.

#### Esempio 6

In un autoclave della capacità di 500 cm<sup>3</sup> si introducono 28 g di zantogenato cromoico  $\left[ (C_2H_5OCS_2)_3 Cr \right]$  6 g di magnesio in polvere, 1 g di iodio e 120 g di piridina. Si comprime nell'autoclave una miscela CO e H<sub>2</sub> in rapporto molare 3:1 fino alla pressione di 200 atmosfere, si pone in agitazione e si riscalda fino a 160°C. La reazione viene interrotta dopo 7 ore. Si allontanano i gas residui e si distilla il prodotto di reazione in corrente di vapore. Si ottengono 0,9 grammi di cromo esacarbonile.

#### Esempio 7

g 14 di una lega di cromo-alluminio al 36% di cromo e g 0,5 di magnesio in polvere vengono sospesi in cm<sup>3</sup> 100 di

piridina contenente 2 g di iodio. La miscela viene trattata in autoclave con ossido di carbonio a 300 atmosfere alla temperatura di 160-170°C per 8 ore. Dopo raffreddamento e allontanamento del gas residuo, i prodotti di reazione vengono distillati in corrente di vapore. Si ottengono g 1,1 di cromo esacarbonilo.

### Esempio 8

In un'autoclavo oscillante della capacità di 450 cm<sup>3</sup> si introduce una carica della seguente composizione ponderale:

etilenoato cromico	13,2%
piridina	82,0%
magnesio in polvere	2,7%
clorocarbonile di rame	(
	)
$[CuCOCl]_2$	( 1,6%
	)
iodio elementare	0,5%

La miscela viene trattata per 10 ore, a 130-135°C, con ossido di carbonio a 180-170 atmosfere. Il prodotto di reazione viene distillato in corrente di vapore.

Il cromo esacarbonile contenuto nel distillato corrisponde al 95% del cromo introdotto.

### RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la sintesi del cromo esacarbonile per reazione di sostanze contenenti cromo con ossido di carbonio, oppure con gas contenenti ossido di carbonio, quali miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, caratterizzato

dal fatto che si opera in presenza di agenti riducenti costituiti da metalli più elettropositivi del cromo, come zinco, magnesio, alluminio, o loro miscele, o da leghe di essi fra loro e/o con altri metalli, o da loro idruri, ed in presenza di composti donatori di elettroni e contenenti atomi di azoto con carattere amminico, come la piridina e le basi piridiche, nonché di agenti di attivazione, costituiti da alogeni elementari o da composti alogenati organici o inorganici aventi carattere acido nel senso di Lewis o atti a formare acidi di Lewis nelle condizioni di reazione.

2) Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la sostanza contenente cromo è un composto in cui l'atomo di cromo è coordinato con gruppi organici ossigenati, azotati o solforati.

3) Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la sostanza contenente cromo è un acetato di cromo.

4) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la sostanza contenente cromo è un etilacetato di cromo.

5) Procedimento come da rivendicazione 2, in cui la sostanza contenente cromo è un acetilacetato di cromo.

6) Procedimento come da rivendicazione 2, in cui la sostanza contenente cromo è triclorettripiridinocromo.

7) Procedimento come da rivendicazione 2, in cui la sostanza contenente cromo è uno xantogenato di cromo.

- 8) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la sostanza contenente cromo è una lega cromo-alluminio.
- 9) Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'agente riducente è usato in una quantità almeno corrispondente a quella necessaria a ridurre il cromo allo stato zerovalente.
- 10) Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'attivatore è impiegato in quantità compresa fra 0.1 e 10% molare rispetto al cromo.
- 11) Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'attivatore è jodio elementare.
- 12) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui l'attivatore è un composto clorurato.
- 13) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di solventi organici.
- 14) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera a pressioni comprese fra 10 e 400 atmosfere e temperature comprese tra 80 e 200°C.
- 15) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la separazione del cromo esacarbonile dai prodotti di reazione viene effettuata per diretta sublimazione del composto dalla miscela di reazione.

MILANO,