

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero

dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI

Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 594612

— classe

U 204 COTI

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventore designato: Giulio Natta, Raffaele Ercoli e Fausto Calderazzo

Data di deposito: 21 marzo 1958

Data di concessione: 9 giugno 1959

Procedimento per la sintesi di derivati del carbonile di cromo
contenenti nuclei aromatici (arene-cromo-tricarbonili)

Questo brevetto riguarda un procedimento per la sintesi di derivati del carbonile di cromo (arene-cromo-trioarbonili) aventi la formula generale $\text{RCr}(\text{CO})_3$ in cui R è un composto contenente almeno un nucleo aromatico a 6 atomi di carbonio. Esso si riferisce inoltre ad alcuni composti di questa serie prima d'ora non conosciuti.

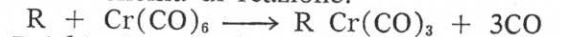
Gli arene-cromo-tricarbonili sono composti metallorganici, la cui caratteristica fondamentale consiste nel fatto che la molecola contenente il nucleo aromatico, elettricamente neutra, è legata chimicamente al metallo centrale grazie al sistema elettronico proprio dei composti di natura aromatica per cui la molecola organica conserva in tali complessi tutti gli atomi che possedeva originariamente.

L'unico composto finora noto della serie degli arene-cromotricarbonili è il cromotricarbonilbenzolo, avente la formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, ottenuto da E. O. Fischer e K. Öfele per reazione tra il cromo dibenzolo $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ed il cromo esacarbonile secondo lo schema: $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{Cr}(\text{CO})_6 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$.

La sintesi secondo lo schema indicato presenta vari inconvenienti, richiedendo la preparazione del cromo dibenzolo, e dando rendimenti non superiori al 25 per cento.

Sorprendentemente è stato ora trovato, e ciò costituisce un oggetto della presente invenzione, che composti, in particolare idrocarburi, contenenti nuclei aro-

matici a 6 atomi di carbonio reagiscono ad alta temperatura con il cromo esacarbonile, legandosi al cromo e spostando tre molecole di ossido di carbonio, secondo lo schema di reazione:



Poichè si tratta di una reazione del tutto generale, per l'attuazione della quale occorre unicamente che il composto contenga almeno un sistema aromatico a 6 atomi di carbonio, è possibile preparare così in modo economico tutta la serie degli arene-cromo-tricarbonili facendo reagire il composto aromatico prescelto con il cromo-esacarbonile, composto che può essere prodotto economicamente su larga scala secondo un precedente brevetto della Richiedente.

La reazione fra i composti aromatici ed il cromo esacarbonile può essere realizzata facilmente riscaldando la miscela dei due reagenti a temperature comprese tra i 50 ed i 280°C. Trattandosi di reazione con sviluppo di gas essa può essere attuata sia a volume costante in recipienti chiusi, a pressione superiore all'atmosferica, sia anche a pressione costante facendo per es. passare i reattivi in tubi mantenuti alla pressione voluta.

Nel caso che si operi a volume costante, la presenza di un accettore di CO (ad es. nichel molto suddiviso) consente di ottenere più alte trasformazioni in tempi minori.

E' facile ottenere trasformazioni del

40

45

50

55

60

65

70

cromo esacarbonile fino all'80 per cento, con rese comprese tra il 60 ed il 95 per cento. La separazione dei composti presenti nella miscela alla fine della reazione può essere attuata per distillazione, a pressione atmosferica o ridotta, del composto aromatico non reagito, e cristallizzazione o sublimazione frazionata del residuo solido. In molti casi è sufficiente concentrare la soluzione originaria per provocare la separazione del cromo esacarbonile non reagito per distillazione e/o per cristallizzazione. Così si ottengono arene-cromo-tricarbonili di buona purezza. L'ulteriore purificazione si attua o per ricristallizzazione o per sublimazione dei composti sotto vuoto spinto.

Fra i composti aromatici che possono reagire col cromo esacarbonile nel senso indicato sono principalmente gli idrocarburi, come benzolo ed omologhi, tetraidronaftalina, vinilbenzolo, difenile, difenilmetano, difeniletano, difeniletilene, terfenili, naftalina, acenaftene, antracene, fenantrene.

La presenza di catene alifatiche, anche di notevole lunghezza, legate all'anello aromatico, non impedisce l'attuazione della sintesi. Nel caso di composti a nuclei aromatici condensati, è opportuno eseguire la reazione a temperatura più moderata, come per es. 120-190°C, per evitare che l'arene-cromo-tricarbonile si decomponga.

Oltre agli idrocarburi possono agire nel senso indicato anche composti aromatici derivati dagli idrocarburi per sostituzione dell'idrogeno con sostituenti diversi. Fra questi citiamo: il clorobenzolo e, in generale, gli idrocarburi aromatici alogenati, il nitrobenzolo, l'alcool benzilico ed i suoi esteri ed eteri, l'anisolo ed altri fenilalchileteri, il difenilettere ed omologhi, il fenolo, l'acetofenone, l'anidride ftalica, gli esteri degli acidi orto, meta e para ftalici con alcoli mono- e poli-ossidrili.

Così ad esempio il benzoato di metile reagisce a 150-190°C con cromo esacarbonile, sviluppando ossido di carbonio e formando un composto contenente un atomo di cromo, vincolato a 3 molecole di ossido di carbonio ed 1 di benzoato di metile. Inoltre possono reagire in modo analogo sostanze polimeriche contenenti nuclei aromatici a 6 atomi di carbonio, come per es. il polistirolo ed i polimeri di stiroli sostituito. Gli arene-cromo-tricarbonili oggetto del presente trovato possono trovare utilizzazione in cari campi.

Essi si prestano anzitutto ad essere im-

piegati come catalizzatori per le numerose reazioni chimiche attivate da carbonili metallici. Sono inoltre interessanti come componenti, in unione con composti metalloalchilici di metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico, di catalizzatori atti a polimerizzare idrocarburi insaturi, come etilene, alfa olefine e diolefine ad alti polimeri di struttura regolare.

Gli arene-cromo-tricarbonili costituiscono una classe di composti dotata di buone caratteristiche di solubilità nei solventi organici e pertanto possono essere vantaggiosamente impiegati come veicoli di cromo in tutti i casi in cui si richieda la presenza di questo elemento specialmente allo stato zerovalente, in soluzioni organiche.

Grazie alla loro reattività chimica, gli arene-cromo-tricarbonili possono servire per preparare composti del cromo allo stato anidro. Così ad esempio si ottengono alogenuri anidri di cromo trattando soluzioni anche diluitissime di arene-cromo-tricarbonili in solfuro di carbonio, idrocarburi o idrocarburi alogenati, con alogeni o loro soluzioni in solventi adatti.

Infine è da prendere in considerazione il loro impiego per la deposizione di cromo metallico su superfici di vario tipo.

ESEMPIO 1

In un autoclave di acciaio inossidabile della capacità di circa 1700 cm³ si introducono g 24,0 di cromo esacarbonile e cm³ 700 di toluolo, dopo di che si allontana l'aria fino alla pressione residua di 20 mm. di mercurio. L'autoclave viene posta in agitazione, riscaldata a 210°C e mantenuta a temperature comprese fra 210 e 225°C per 30 ore.

Dopo raffreddamento, ed allontanamento dell'ossido di carbonio, si scarica la miscela di reazione e si lava l'autoclave con eptano. Per filtrazione si recuperano g 8,2 di cromo esacarbonile, dopo di che si distilla il 95 per cento del liquido sotto azoto a pressione atmosferica. Il distillato contiene ancora g 2,5 di Cr(CO)₆ che si separano per cristallizzazione a bassa temperatura. Si allontana l'ultima aliquota di toluolo a pressione ridotta e si sublima il residuo alla pressione di circa 10⁻² mm Hg e 60-80°C. Si ottengono così g 12,2 di cromo tricarbonil toluolo giallo, cristallino, punto di fusione 82-83°C. Analisi: Cr trovato 22,60 per cento (calcolato per C₇H₈Cr(CO)₃ : 22,79 per cento).

La resa calcolata sul Cr(CO)₆ non recuperato è circa del 90 per cento.

ESEMPIO 2

60

55

50

45

40

35

30

25

20

15

10

5

La seguente tabella illustra i risultati ottenuti nella sintesi degli arene cromotricarbonili corrispondenti agli idrocarburi indicati nella prima colonna.

Si è operato sostanzialmente come descritto sull'esempio 1, salvo che la operazione di distillazione dell'idrocarburo a-

romatico non reagito è stata eseguita a pressione ridotta per tutti gli idrocarburi diversi dal benzolo.

Reazione a volume costante tra cromoesacarbonile ed idrocarburi aromatici a temperature comprese tra 225 e 240°C. (a)

Idrocarburo	cm ³	Cr(CO) ₆ g	Volume autoclave	Tempo di reazione ore	Arene-Cr (CO) ₃ ottenuto g	(b) Resa %	Punto di fusione °C	Analisi Cr %
Benzolo	200	7.25	505	12	5.15	80	162-163	24.21
Ortozilolo	85	4.90	310	10	2,35	75	89-91	21.53
Metaxilolo	150	5.60	505	7	3.50	80	103-104	21.41
Paraxilolo	85	6.10	505	12	4.30	76	98-99	21.30
Tetraidronaftalina	90	5.1	310	10	4.75	50 (c)	113-115	19.52

a) In tutti i casi il riscaldamento è stato interrotto dopo circa la metà del tempo indicato in tabella per lasciare raffreddare l'autoclave e scaricare il CO liberatosi.

b) La resa è calcolata sulla base del

cromo-esacarbonile non recuperato.

c) In questo caso si sono avute perdite di tetraidronaftalina-cromotricarbonile nel corso delle operazioni di ricupero.

La determinazione del peso molecolare, per crioscopia in benzolo, rivela che i

composti sono monomeri.

ESEMPIO 3

La seguente tabella illustra i risultati ottenuti nella sintesi di arenecromotricarbonili a partire da composti aromatici con sostituenti diversi.

120

115

110

105

100

95

90

85

80

75

70

65

Reazione a volume costante tra cromoseccarbonile e composti aromatici a temperature inferiori ai 200°C

composto aromatico	g	Cr(CO) ₆ g	Volume autoclave cm ³	temperatura °C	Tempo reazione ore	Arene-Cr(CO) ₃ ottenu- to g	Punto fusione °C	Resa %	Analisi Cr %
difenile	10	5	110	180	15	1.0	87-88	65	17.80
cloroben- zolo	120	6.4	505	180	10	0.6	94-96	80	20,82
anisolo	75	6	310	195	18	0.5	81-83	70	20.96

Come nell'esempio precedente la resa è calcolata in base al cromoesacarbonile non recuperato. Eseguendo la reazione a pressione costante si ottengono trasformazioni più elevate.

ESEMPIO 4

In un pallone di vetro munito di refrigeratore a ricadere e mantenuto in atmosfera di azoto, si mescolano cm³ 25 di simm. trimetilbenzolo e g 4 di cromo esacarbonile.

Si riscalda la miscela a 140°C per circa un'ora.

Poichè la maggior parte del cromoesacarbonile si deposita sulle pareti del refrigerante, si raffredda il pallone a temperatura ambiente e si riporta il sublimato a contatto con la fase liquida. Il ciclo descritto viene ripetuto tre volte, dopo di che il cromoesacarbonile ed il trimetilbenzolo residui vengono allontanati

per evaporazione a pressione ridotta. Il residuo giallo si sublima nel vuoto spinto. Si ottengono così g 0,6 di trimetilbenzolo cromotricarbonile. Punto di fusione 163-165°; analisi: Cr trovato 20,09%
ESEMPIO 5

In un recipiente di vetro con chiusura a tappo smerigliato, della capacità di circa 100 cm³, mantenuto in atmosfera di azoto per mezzo di un rubinetto laterale, si introducono g 6 di cromoesacarbonile e g 7 di benzoato di metile. Si immerge una parte del recipiente in un bagno di olio a 160°C lasciando espandere il gas attraverso il rubinetto. Il liquido assume progressivamente un colore giallo arancio.

Dopo un'ora si raffredda il recipiente e si riporta a contatto del liquido il cromoesacarbonile sublimato. Si ripete il ciclo di riscaldamento e raffreddamento per 4 volte dopo di che il benzoato di

metile ed il cromoesacarbonile inalterati si allontanano per evaporazione a 0,1 mm di Hg. Si scioglie il residuo in 10 cm³ di metanolo, si filtra, si allontana il solvente nel vuoto e si sottopone il residuo a sublimazione in alto vuoto. Si ottengono g 0,2 di cromotricarbonilbenzoato di metile di colore arancio, punto di fusione 94-96°C. Analisi: Cromo % trovato: 18,88%; Calcolato per C₁₁H₈O₅Cr: 19,11 per cento.

Un campione di cromotricarbonilbenzoato di metile viene saponificato per breve riscaldamento a 60°C in soluzione 0,5 N di KOH in metanolo e acqua. Si estrae la soluzione tre volte con benzolo, si acidifica la fase acquosa con HCl diluito e si filtra il precipitato rosso arancio. Si ottiene così l'acido cromotricarbonil benzoico con rese quasi quantitative. Il composto puro sublimato a 110-

120°C a 10⁻² Torr si presenta come una polvere cristallina di color rosso arancio avente punto di fusione 190-192°C con decomposizione. Analisi: Cr trovato 19,78% (calcolato per C₁₀H₆Cr₅ 20,15%).

ESEMPIO 6

Operando come descritto nell'esempio 4, da g 6 di cromo esacarbonile e g 8 di alcool benzilico si ottengono con resa del 95%, g 0,5 di cromotricarbonilbenzilalcol di colore giallo chiaro. Punto di fusione 94-96°C. Analisi: Cr trovato 20,98% (calcolato per C₇H₆O₄Cr: 21,30%).

ESEMPIO 7

g 4 di polistirolo a peso molecolare 10.000 e g 6 di cromo esacarbonile vengono riscaldati per 10 ore a 190°C in un tubo di acciaio resistente alla pressione, della capacità di 100 cm³.

Dopo raffreddamento e scarico dei gas, si estrae dall'autoclave un solido, che viene trattato con 20 cm³ di toluolo. Si ottiene così una soluzione, dalla quale, per aggiunta di metanolo, si precipita il polimero, che viene riscaldato nel vuoto spinto (10⁻³ Torr) per eliminare il cromo esacarbonile eventualmente ancora presente.

Il polimero residuo, colorato in giallo, contiene cromo legato ed ha una temperatura di rammollimento superiore a quella del polistirolo di partenza.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la produzione di composti RCR(CO)₃ in cui R è un composto organico contenente almeno un nucleo aromatico a 6 atomi di carbonio, caratterizzato dal fatto che si fa reagire direttamente cromo esacarbonile con il composto aromatico contenente almeno un nucleo a 6 atomi di carbonio.

2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto aromatico è un idrocarburo.

3) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il com-

posto aromatico è un idrocarburo sostituito con alogeni o nitrogruppi.

4) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto aromatico contiene gruppi funzionali ossigenati.

5) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto aromatico è un polimero idrocarbureo, come il polistirolo.

6) Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la reazione viene eseguita a temperature comprese fra 50° e 280°C.

7) Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la reazione viene eseguita in presenza di accettori di ossido di carbonio.

8) Composti della formula generale RCr(CO)₃ in cui R è un composto organico contenente almeno un nucleo aromatico a 6 atomi di carbonio portante uno o più sostituenti.

9) Il composto cromo tricarbonil-toluolo.

10) I composti cromotricarbonil-o,m,p-xiloli.

11) Il composto cromotricarbonil-simm. trimetilbenzolo.

12) Il composto cromotricarboniltetraidronaftalina.

13) Il composto cromotricarbonilclorobenzolo.

14) Il composto cromotricarbonilanisolo.

15) Il composto cromotricarbonil difenile.

16) Il composto cromotricarbonil benzilalcol.

17) Il composto cromotricarbonil benzozato di metile.

18) Il composto acido cromotricarbonil benzoico.

19) Un polimero dello stirolo in cui gruppi benzenici sono legati a gruppi cromo-carbonilici tramite l'atomo di cromo.