

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

151
BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE 615555

- classe

u. 240

COPIA DA CONSERVARE
IN CARTELLINA 01 g

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventore designato: Giulio Natta e Paolo Chini

Data di deposito: 23 giugno 1959

Data di concessione: 19 gennaio 1961

Composti carbonilici contenenti ferro e cobalto e procedimento per la loro preparazione

Il presente trovato ha per oggetto una classe di composti metallo-carbonilici rappresentabile con la formula generale A:



in cui R = un sostituyente cationico, n = valenza di R.

10 Il presente ritrovato ha inoltre per oggetto un procedimento di preparazione dei composti appartenenti alla classe rappresentabile con la formula generale A.

15 Questa classe risulta costituita dai carbonil metallati derivati dall'anione



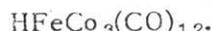
e dall'idrocarbonile derivato dallo stesso anione,



25 Carbonil metallati ed idrocarbonil, in cui l'ossido di carbonio é legato ad uno o piú atomi dello stesso elemento, sono già noti. I composti
30 idrocarbonilici precedentemente noti sono dotati di notevoli proprietà cataliche, ma il loro impiego presenta qualche inconveniente in quanto si tratta di composti instabili che si de-
35 compongono a temperatura ambiente

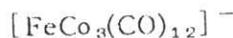
o al di sotto di essa; inoltre alcuni di essi (p.es. $H_2Fe(CO)_4$ e $HCo(CO)_4$) possiedono una elevata volatilità e tossicità.

La Richiedente ha ora sorprendentemente scoperto una nuova classe di composti metallo carbonilici i cui termini presentano interessanti possibilità d'impiego come catalizzatori e sono inoltre capaci di fornire
45 idrocarbonile

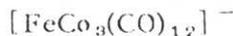


Questo idrocarbonile a differenza degli idrocarbonili sinora noti, non si decompone che a temperature molto superiori a quella ambiente e grazie alla sua bassa volatilità può venir maneggiato senza particolari precauzioni.
55

Mentre nei carbonil metallati finora noti l'ossido di carbonio risultava sempre vincolato o ad un solo atomo metallico o a piú atomi metallici di uno stesso elemento, nei nuovi carbonil metallati derivati dall'anione
60



l'ossido di carbonio é combinato a metalli diversi e l'anione
65



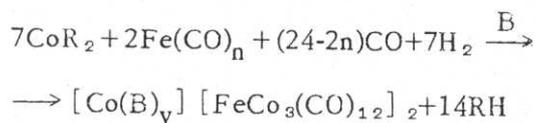
70

- si comporta come una unità inscindibile. Ad esempio composti noti quali il carbonil cobaltato di esammino nichel,
- 5 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2,$
- o il carbonil tetrafertrato di esammino nichel,
- 10 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}],$
- danno origine in soluzione ad anioni contenenti un solo metallo ed infatti per trattamento con una soluzione di solfuro sodico è possibile precipitare tutto il nichel ed ottenere rispettivamente una soluzione di
- 20 $\text{Na} [\text{Co}(\text{CO})_4]$
- e di
- $\text{Na}_2 [\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}].$
- 25 Al contrario da una soluzione di un composto metallo carbonilico compreso nella formula generale A, come ad esempio il carbonil ferrotrin cobaltato di esaacqua cobalto
- 30 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]_2,$
- 35 per trattamento con un eccesso di solfuro sodico si precipita il solo cobalto cationico che è pari ad 1/7 del cobalto totale originario e in questo caso si ottiene una soluzione
- 40 acquosa contenente il composto
- $\text{Na} [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}].$
- 45 I composti rappresentabili con la formula generale A costituiscono quindi un nuovo imprevedibile esempio di composti carbonilici misti.
- Il presente trovato ha inoltre per
- 50 oggetto un procedimento di preparazione di composti carbonilici misti compresi nella formula generale:
- 55 $\text{R} [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]_n$
- in cui R = sostituente cationico scelto
- 60 ad esempio nel gruppo formato da
- $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{N}(\text{R}')_4^+,$ (R' = alchile, arile o idrogeno), $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{TI}^+,$
 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ (C_5H_5 = ciclopentadienile),
 $\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Cd}^{++},$ 65
 $\text{Pb}^{++}, \text{Sn}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Co}^{++}, \text{Ni}^{++},$
 $\text{Ti}^{++}, \text{UO}_2^{++}, \text{TI}^{+++}, \text{Cr}^{+++}, \text{Hg}^{++}.$
- (Tale sostituente cationico può anche essere complessato a sostanze basiche nel senso di Lewis).
 n = valenza di R.
- Il procedimento è caratterizzato dal fatto che dapprima si preparano soluzioni contenenti composti in cui 75
 sostituente cationico è il cobalto con sono rappresentabili con la formula generale:
- 80 $[\text{Co}(\text{B}')_y] [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]_2$
- in cui B' = sostanza organica, basica nel senso di Lewis, contenente ossigeno e/o azoto, scelta nel gruppo formato da chetoni, esteri, eteri, alcoli, 85
 ammine, ammidi, nitrili e sostanze organiche contenenti più gruppi funzionali del tipo indicato uguali o diversi tra di loro.
- 90 y = numero non superiore a 6.
- Successivamente tali soluzioni contenenti composti in cui il sostituente è cobalto, vengono trattate con un composto di formula XZ ove X è il 95
 nuovo costituente cationico e Z è un anione che dá con X un acido forte nel caso che X sia uguale ad idrogeno, mentre Z è un anione che dá con X un sale solubile nel mezzo di 100
 reazione quando X è diverso da idrogeno.
- La preparazione dei composti contenenti cobalto come sostituente cationico rappresentabili con la formula 105
 generale
- $[\text{Co}(\text{B}')_y] [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]_2,$
- in cui B' e y hanno il significato precedentemente illustrato, è caratterizzato dal fatto che si fa reagire un carbonile di ferro in presenza di un composto organico contenente ossigeno e/o azoto con un composto bivo 115
 o trivalente del cobalto, ossido di carbonio ed idrogeno sotto pressione. Come composto carbonilico di ferro si può impiegare sia $\text{Fe}(\text{CO})_5,$ che $\text{Fe}_2(\text{CO})_9,$ che $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}.$ 120

Come composto organico contenente ossigeno e/o azoto si impiega una sostanza basica secondo Lewis, ad esempio una sostanza scelta nel gruppo formato da chetoni, esteri, eteri, alcoli, ammine, nitrili, e sostanze organiche contenenti piú gruppi funzionali del tipo indicato uguali o diversi tra loro, oppure una miscela contenente una o piú sostanze del tipo indicato.

Come composto di cobalto si impiega un composto di cobalto trasformabile in cobalto carbonile in presenza di ossido di carbonio e idrogeno, preferibilmente un sale solubile, ad esempio di un acido carbossilico a piú di 3 atomi di carbonio o di un beta-dichetone effettuando la reazione preferibilmente tra 20° e 50° C. Oppure s'impiega un composto insolubile, preferibilmente riducibile con H₂ e/o CO, ad esempio un carbonato basico, o un idrossido, o un ossido operando in questo caso a temperature superiori ai 50° e preferibilmente inferiori ai 150° C.

La quantità di ossido di carbonio consumata nella reazione é determinata dall'equazione stechiometrica:

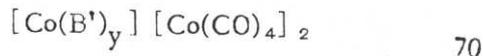


Volendo impiegare un rapporto Co(II) : Fe(°) diverso da 3,5, la quantità di ossido di carbonio viene calcolata in base al componente presente in difetto. E' preferibile evitare sia un difetto che un troppo forte eccesso di ossido di carbonio la cui pressione parziale deve essere alla fine della reazione tale da impedire la formazione di composti carbonilici contenenti un rapporto tra moli di CO ed atomi metallici piú alto di quello del composto su indicato.

L'idrogeno viene impiegato in eccesso, con una pressione parziale preferibilmente di almeno 25 atm; si lavora preferibilmente in presenza di piccole quantità di Co₂(CO)₈ preformato.

La stessa preparazione puó venire notevolmente semplificata mediante l'impiego di un cobalto carbonile preformato al posto del composto di cobalto bi- o trivalente, dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno. In questo

caso la reazione viene condotta a pressione atmosferica e ad una temperatura compresa tra 0° e 100° C. come carbonile di cobalto si impiega sia il Co₂(CO)₈ che il Co₄(CO)₁₂ che soluzioni contenenti carbonil cobaltati di cobalto aventi la formula generale:



ove B' e y hanno il significato precedentemente illustrato.

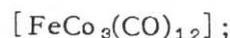
La reazione puó essere condotta sia con un eccesso che con un difetto di ferro carbonile calcolato sul rapporto Co:Fe = 3,5.

Séso dalle soluzioni cosí ottenute é possibile isolare i composti allo stato secco per semplice evaporazione del solvente nel vuoto.

Le proprietà chimiche e fisiche dei composti appartenenti alla classe A dipendono dal sostituente cationico introdotto, (ad esempio, mentre il composto HGeCo₃(CO)₁₂ é un tipico composto covalente solubile negli idrocarburi con colore violette, insolubile in acqua e sublimabile, il composto NaFeCo₃(CO)₁₂ é un composto ionico solubile in acqua con colore bruno, insolubile in idrocarburi e non sublimabile).

L'idrocarbonile HFeCo₃(CO)₁₂ puó essere cristallizzato da toluolo o da altri idrocarburi. Esso si presenta in forma di cristalli nero-violetti che sublimano a 40-60° C alla pressione di 0,01-0,2 mm Hg. Il composto viene attaccato dall'ossigeno atmosferico solo molto lentamente e risulta parzialmente inalterato anche dopo alcuni giorni di esposizione all'aria. Riscaldato in atmosfera di azoto esso comincia a decomporsi a temperature superiori ai 100° C.

I composti metallo carbonilici appartenenti alla classe A presentano un tipico spettro di assorbimento infrarosso dovuto alla presenza del raggruppamento



tale spettro presenta due zone principale di assorbimento, la prima consiste di diverse bande intorno a 4,9 μ , la 2° intorno a 5,3 μ . L'ione



è diamagnetico.

La tabella seguente illustra i dati

analitici di alcuni composti appartenenti alla classe A:

5	Composto	Co%		Fe%		CO n cm ³ /0,1 g		K%		65
		teor.	trov.	teor.	trov.	teor.	trov.	teor.	trov.	
	[Co(CH ₃ -CO-CH ₃) ₆]									
10	[FeCo ₃ (CO) ₁₂] ₂	26,75	26,6	7,57	7,03	34,8	35,05	---	---	70
	HFeCo ₃ (CO) ₁₂	31,09	30,85	9,81	9,95	47,2	47,2	---	---	
	[N(C ₂ H ₅) ₄][FeCo ₃ (CO) ₁₂]	25,30	25,32	7,99	8,24	38,48	38,4	---	---	
15	[K(H ₂ O) ₅][FeCo ₃ (CO) ₁₂]	25,34	25,2	8,00	8,09	38,53	38,5	6,43	6,18	75

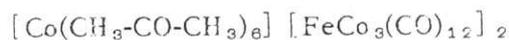
20 I composti carbonilici della nuova classe A possono essere util-
mente impiegati in molte reazioni di
sintesi e particolarmente, come catalizzatori nella reazione di idro-
carbonilazione delle olefine, alchini,
25 diolefine, ed altri composti insaturi. La possibilità di variare il tipo di
catione legato all'anione carbonilico può consentire di coordinare al com-
30 plesso stesso sostanze organiche contenenti gruppi associabili al complesso
cationico, o gruppi capaci di sostituire labilmente gruppi CO dell'a-
nione e rendere perciò possibili reazioni catalitiche che non hanno luogo
35 od hanno luogo in modo meno favorevole con gli altri composti carbonilici noti.

Gli esempi che seguono hanno solo scopo illustrativo e non restrittivo.

40 **Esempio 1**

In un pallone da 250 cm³ munito di agitatore magnetico, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere
45 alla cui sommità è collegato un gasometro, s'introducono sotto azoto, 26,93 g. di Co₂(CO)₈ e 10,34 g. di Fe(CO)₅. Quindi si aggiungono 95 cm³
50 di acetone rettificato di fresco. Comincia un vivace sviluppo di ossido di carbonio che viene raccolto nel gasometro. Dopo 2 ore di reazione a temperatura ambiente, si riscalda
55 per 7 ore a 40° C e successivamente si fa bollire a ricadere per circa 6 ore, fino a che lo sviluppo di ossido di carbonio diviene irrilevante. Risultano sviluppati circa 7250 n.cm³
60 di gas. Il liquido bruno presente in

pallone viene svaporato alla pompa e quindi essiccato per riscaldamento
80 a 50°-60° C sotto un vuoto di 1-2 mm di Hg. I prodotti volatili, recuperati per condensazione in una trappola mantenuta a -70° C, contengono
85 0,515 g di Fe(CO)₅; il rapporto tra CO₂(CO)₈ reagito e Fe(CO)₅ reagito è 1,71 (teorico 1,75). Il residuo dell'evaporazione è costituito da 39,2 g. di un prodotto nero-violaceo, secco, cristallino (teorico 38,2 g). Que-
90 sto prodotto che corrisponde alla formula:



95 ha i seguenti dati analitici:

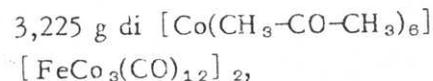
	Cobalto %	Ferro% _{cm³/0,1 g}	CO n.	
trovato	26,6	7,03	35,05	100
teorico	26,75	7,57	34,8	

L'assegnazione della formula



105 è confermata dagli esempi n.2, 3, 4 e 5.

110 **Esempio 2**



115 preparati come descritto nell'esempio 1, vengono disciolti in 100 cm³ di acqua disaerata e la soluzione viene filtrata sotto azoto in un pallone contenente 50 cm³ di HCl conc. Il precipitato così formatore viene fil-
120

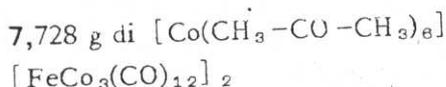
trato in atmosfera di N₂ ed essiccato. Si ottengono 3,7 g. di HFeCo₃(CO)₁₂ (96% del teorico).

5 Il prodotto grezzo viene purificato per sublimazione.

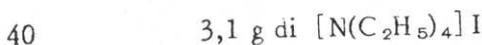
	Co %	Fe %	CO n. cm ³ /0,1 g
10 H FeCo ₃ (CO) ₁₂ grezzo	30,85	9,33	46,5
H FeCo ₃ (CO) ₁₂ sublimato	30,85	9,95	47,2
teorici	31,09	9,81	47,2

15 La soluzione cloridrica proveniente dalla filtrazione contiene 0,1975 g di cobalto pari a circa 1/7 dell'introdotta; il ferro è presente in tracce. Questi dati sono in ottimo accordo con la formula assegnata al composto preparato nell'esempio n.1. Inoltre un campione di composto pirrolizzato a 185° C sviluppa un gas contenente idrogeno ed ossido di carbonio in proporzioni vicine al valore teorico.

30 **Esempio 3**



35 preparati come descritto nell'esempio 1, vengono disciolti in 100 cm³ di acqua disaerata e la soluzione viene filtrata sotto azoto in un pallone contenente una soluzione di



in 50 cm³ di acqua. Il prodotto bruno formatosi, dopo filtrazione ed essiccamento nel vuoto, viene purificato per dissoluzione in acetone, filtrazione ed evaporazione dell'acetone. Il prodotto bruno-scuro, cristallino ammonta a 6,85 g (98,5% del teorico). Analisi:

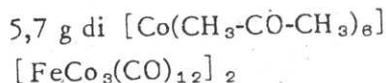
	Co %	Fe %	CO n. cm ³ /0,1 g
50 [N(C ₂ H ₅) ₄] [FeCo ₃ (CO) ₁₂]			
trovato	25,32	8,24	38,4
55 teorico	25,30	7,99	38,48

60 La soluzione proveniente dalla filtrazione contiene 0,2850 g di cobalto pari a circa 1/7 del totale originario; il ferro è presente in tracce.

ce. Anche questi dati confermano la formula assegnata al composto preparato nell'esempio n. 1.

Esempio 4

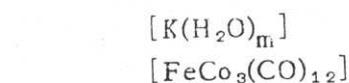
65



preparati come descritto nell'esempio 1, vengono disciolti in 100 cm³ di acqua disaerata e la soluzione viene filtrata sotto azoto in una soluzione contenente 40 g. di CH₃COOK in 50 g di acqua. Il solido separatosi viene filtrato sotto azoto, essiccato e quindi depurato per dissoluzione in acetone, filtrazione ed evaporazione dell'acetone. Si ottengono 4,6 di prodotto cristallino bruno scuro (89% del teorico).

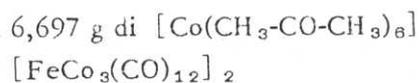
Analisi:

	K %	Co %	Fe %	CO n. cm ³ /0,1 g
[K(H ₂ O) ₅] [FeCo ₃ (CO) ₁₂]				
trovato	6,18	25,2	8,09	38,5
teorico	6,43	25,34	8,002	38,53

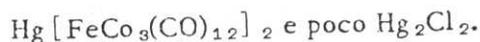


può essere preparato anche con un grado di idratazione, in cui m ≠ 5.

Esempio 5



preparati come descritto nell'esempio 1, vengono disciolti in 330 cm³ di acqua disaerata e filtrati sotto azoto in una soluzione di 1,75 g. di HgCl₂ in 50 cm³ di acqua. Il precipitato blu voluminoso, dopo essere stato filtrato ed essiccato, ammonta a 4,79 g e risulta essere una miscela costituita da



Esempio 6

In un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile della capacità di 457 cm³, si introducono sotto azoto 3,33 g. di CO₂(CO)₈, 34,5 g. di cobalto (II) 2-etilesancato al 17,25% di

Co, 6 cm³ di Fe(CO)⁵ e 200 cm³ di metiletilchetone. Si comprime quindi di ossido di carbonio fino a 13 atm ed idrogeno fino a 121 atm. In 4 ore a 30° C la pressione diminuisce fino a 95 atm. La pressione al termine della reazione ammonta a 94 atm. Si allontanano i gas ed il liquido rosso-bruno contenuto nell'autoclave viene scartato in un pallone operando in atmosfera di azoto.

Dopo evaporazione della maggior parte del solvente il residuo sciropposo viene trattato con 200 cm³ di NH₃/4N. Si ottiene un precipitato violaceo di



che dopo filtrazione sotto azoto ed essiccamento al vuoto ammonta a 10,25 g. La resa è circa il 46% del teorico.

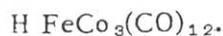
RIVENDICAZIONI

1. Composti metallo-carbonilici

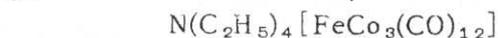


in cui R = idrogeno od un suo sostituito di natura cationica e ove n è la valenza del gruppo R.

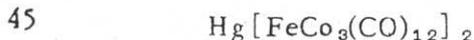
2. Il composto



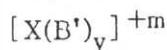
3. Il composto



4. Il composto



5. Composti metallo-carbonilici misti come in rivendicazione 6, in cui R è costituito da un catione complesso del tipo



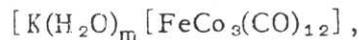
ove X = sostituente cationico, m = valenza di X, B = sostanza basica nel senso di Lewis, y = zero, oppure un numero intero non superiore a 6.

6. Il composto



in cui B' è un composto scelto dal gruppo consistente di chetoni alifatici, ammine ed ammoniaca e y è un numero superiore a 6 ed è preferibilmente uguale a 6.

7. Il composto



dove m è un numero intero non superiore a 6.

8. Il composto come in 7, in cui m = 5.

9. Il composto come in 7, in cui m = 3.

10. Procedimento per la preparazione di composti metallo-carbonilici come in 1, caratterizzato dal fatto che si fa reagire un composto carbonilico di ferro con un composto carbonilico di cobalto e con una sostanza organica di natura basica nel senso di Lewis, e successivamente, per R diverso da cobalto, con composti contenenti i costituenti del gruppo R.

11. Procedimento come in 10, in cui si opera in presenza di ossido di carbonio e/o idrogeno.

12. Procedimento come in 11, in cui al posto di carbonili di Co e/o Fe si opera in presenza di composti di Co e/o Fe trasformabili in carbonili in presenza di CO ed H₂.

13. Procedimento come da 10 a 12 in cui si opera a temperatura tra 80° e 150° sotto una pressione di ossido di carbonio tale da impedire la dissociazione dei carbonili di Fe e Co a metalli.

14. Procedimento per la preparazione di composti metallo-carbonilici misti, compresi nella formula generale:



in cui X = sostituente cationico B' = una sostanza basica nel senso di Lewis; y = zero, oppure un numero intero non superiore a 6; n = valenza di X, caratterizzato dal fatto che si fa reagire in presenza di una sostanza organica contenente ossigeno e/o azoto, basica nel senso di Lewis, un carbonile di ferro con un carbonile di cobalto ad una temperatura

- tra 0° e 100° C, oppure con un composto di cobalto bi- o trivalente, in cui il cobalto é salificato dall'anione di un acido avente una costante di dissociazione a 25° C minore di 1.10⁻³, ossido di carbonio e idrogeno sotto una pressione d'idrogeno di 25-150 atm, ad una temperatura compresa tra 0° C e 150° C, ed eventualmente, nel caso che si vogliono ottenere composti della detta formula in cui X sia diverso da cobalto, si fa reagire il prodotto di reazione con un composto di formula XZ ove X é il sostituyente cationico su specificato, e Z un anione che dá con X un acido forte, quando X é uguale ad idrogeno, e Z é un anione che dá con X un sale solubile nel mezzo di reazione, quando X é diverso da idrogeno.
15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che la reazione tra il carbonile di ferro e il carbonile di cobalto viene effettuata preferibilmente ad una temperatura fra 10° e 80° C in atmosfera di ossido di carbonio e di un gas inerte.
16. Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che la reazione fra il carbonile di ferro, il composto di cobalto, ossido di carbonio o idrogeno, viene effettuata preferibilmente ad una temperatura fra 20° e 150° C.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni 14 e 16, caratterizzato dal fatto che quale composto di cobalto bi- e trivalente, si impiega preferibilmente un composto scelto nel gruppo formato dal suo idrossido, dai suoi sali con l'acido carbonico o con gli acidi organici carbossilici e con i beta-dichetoni.
18. Procedimento secondo le rivendicazioni 14 a 17, caratterizzato dal fatto che s'impiega quale carbonile di ferro il ferropentacarbonile.
19. Procedimento secondo le rivendicazioni 14, 15 e 18, caratterizzato dal fatto che si impiega quale carbonile di cobalto il dicobalto ottacarbonile.
20. Procedimento secondo le rivendicazioni 14, 15 e 18, caratterizzato dal fatto che si impiega quale carbonile di cobalto un carbonil cobaltato dalla formula
- $$[Co(B')_y] [Co(CO)_4]_2,$$
- in cui B' é una sostanza basica nel senso di Lewis ed y é un numero intero minore o uguale a 6.
21. Procedimento secondo le rivendicazioni 14 a 20 caratterizzato dal fatto che s'impiega quale sostanza organica basica nel senso di Lewis un composto mono- o polifunzionale scelto nel gruppo formato da chetoni, esteri, eteri, alcoli, ammine, ammidi e nitrili.
22. Procedimento per la preparazione del composto
- $$HFeCo_3(CO)_{12}$$
- e sue soluzioni, caratterizzato dal fatto che i composti contenenti l'anione
- $$[FeCo_3(CO)_{12}]^-,$$
- o le loro soluzioni, vengono trattate con acidi minerali forti.

Prezzo L. 200