

**REPUBBLICA ITALIANA****Ministero  
dell'Industria del Commercio  
e dell'Artigianato****UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi****BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 705827**

Int. cl. C07c

u 480

**Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano  
a Milano***Inventori designati:**Natta Giulio, Farina Mario e Allegra Giuseppe**Data di deposito: 27 settembre 1963**Data di concessione: 11 maggio 1966***Peridrotifenilene**

Un oggetto del presente trovato è costituito dall'isomero solido, di struttura trans-anti-trans-anti-trans del peridrotifenilene ( $C_{18}H_{30}$ ), composto che viene descritto per la prima volta nel presente trovato. La struttura molecolare di questa sostanza è mostrata nelle figure 1a e 1b, rispettivamente in proiezione sul piano medio della molecola (i cerchi neri indicano gli atomi di idrogeno posti al di sopra del piano) e in proiezione assonometrica.

Un secondo oggetto del presente trovato è costituito da un procedimento di preparazione di detto composto.

Come precedentemente detto, l'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotifenilene non risulta finora noto nella letteratura chimica. Il composto  $C_{18}H_{30}$  ottenuto da W. Schrauth e K. Görig, (Berichte 56, 2024 (1953)) e al quale è stata attribuita la struttura del peridrotifenilene, è descritto come un liquido ed è probabilmente costituito da una miscela di stereoisomeri del peridrotifenilene.

Noi abbiamo trovato che contrariamente a quanto affermato dai citati autori e ancora prima da C. Mannich (Berichte 40 153, 159 (1907)), è possibile ottenere con alte rese il peridrotifenilene per idrogenazione catalitica ad alta temperatura e alta pressione del dodecaidrotifenilene  $C_{18}H_{24}$ .

Le condizioni di temperatura sono comprese tra 250° e 400°C, quelle di pressione

fra 100 e 300 atm di  $H_2$ ; si usano catalizzatori di idrogenazione molto attivi, fra cui citiamo il palladio, il platino ecc. e si opera in presenza di un solvente saturo, quale il cicloesano, il n.eptano, l'alcool metilico o etilico.

L'idrogenazione porta a seconda della temperatura e del tempo di reazione ad una miscela complessa di stereoisomeri, da cui il trans-anti-trans-anti-trans viene isolato per cristallizzazione (punto di fusione 124°C in capillare).

Dal solvente di reazione e di cristallizzazione si ricupera un prodotto di idrogenazione liquido avente ancora formula  $C_{18}H_{30}$ , che può essere convertito nell'isomero cristallino con un trattamento isomerizzante effettuato ad alta temperatura e sotto pressione di  $H_2$ , in presenza di un catalizzatore di idrogenazione, ad es. palladio su carbone.

La struttura del composto cristallino è stata determinata mediante l'indagine chimica e chimico-fisica. L'analisi elementare e la determinazione del peso molecolare sono in accordo con una formula  $C_{18}H_{30}$ . Inoltre, per deidrogenazione su palladio si è ottenuto del trifenilene riconosciuto dal punto di fusione e dallo spettro IR. La struttura trans-anti-trans-anti-trans è stata attribuita al composto oltre che per ragioni di stabilità e di simmetria, in seguito all'esame NMR e ai raggi X. Lo spettro NMR del peridrotifenilene cri-

40

45

50

55

60

65

70

stallino è infatti assai simile a quello della trans decalina.

L'esame strutturale ai raggi X indica che la molecola è planare, dato che le distanze fra due molecole sovrapposte è molto piccola (inferiore ai 5 Å).

A seconda del solvente scelto per la cristallizzazione, si può ottenere il trans-anti-trans-anti-trans peridrotrifenilene in diverse forme cristalline alcune delle quali contengono quantità rilevanti di solvente. Questo può essere eliminato con maggiore o minore difficoltà per riscaldamento sotto vuoto dei cristalli o, meglio, per fusione sotto vuoto.

Dopo un prolungato trattamento a 80-100°C e 15-20 Torr, si osservano perdite in peso variabili fra il 2 e il 25%, non attribuibili alla sublimazione del peridrotrifenilene. I cristalli ottenuti da fusione dopo eliminazione del solvente appartengono alla classe monoclina, gruppo spaziale C2/C e presentano le seguenti costanti di cella:

a.  $\text{sen}\beta = 5,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,67 \text{ \AA}$  quelli ottenuti da normal eptano e da 1 cloropentano appartengono alla classe esagonale e presentano le seguenti costanti:  $a = b = 14,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,78 \text{ \AA}$ ; quelli da cloroformio appartengono pure alla classe esagonale, con le seguenti costanti  $a = b = 25,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,78 \text{ \AA}$ .

L'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotrifenilene costituisce una sostanza di grande interesse in quanto è stato scoperto che ha la proprietà di formare composti di inclusione cristallini di notevole stabilità con numerosi composti. E' stato infatti osservato che, fondendo assieme il peridrotrifenilene (A) e certi composti a struttura lineare (B), oppure sciogliendo (A) e (B) in un solvente o una miscela di solventi, si ottiene un prodotto cristallino avente temperatura di fusione diversa sia da quella di (A) che da quella di (B) e in genere superiore ad ambedue.

L'aumento del punto di fusione può giungere fino a circa 40°C rispetto al punto di fusione di (A).

Il composto (B) deve avere struttura lineare o sostanzialmente lineare e può appartenere a diverse classi di composti chimici.

Tra essi citiamo a titoli esplicativo, ma non limitativo: gli idrocarburi lineari eventualmente alogenati (ad esempio n-eptano, esadecano, esadecene n-cloropentano ecc.); gli alcoli a lunga catena (alcool cetilico ecc.); gli acidi monocarbossilici (acido palmitico, stearico, undecilenico

ecc.); gli acidi bicarbossilici (acido adipico, azelaico ecc.).

Nella tabella I sono riportati punti di fusione di alcuni addotti ottenuti coi composti sopra indicati (il punto di fusione di A è 124°C).

TABELLA I

Componente (B)	punto di fusione °C (B)	punto di fusione dello addotto °C
acido palmitico	64°	155°
acido stearico	69	156
acido undecilenico	24	147
acido adipico	-151	163
acido azelaico	106	152
alcool cetilico	49	147

La struttura cristallina di questi composti è uguale a quella dei cristalli di (A) ottenuti da normal eptano e da 1 cloropentano; essi appartengono alla classe esagonale, con costanti di cella  $a=b=14,34 \text{ \AA}$ ,  $c=4,78 \text{ \AA}$ . In essi si ha l'inclusione di una molecola di (B) fra due pile sovrapposte di molecole di (A). Attribuendo al composto (B) una conformazione zig-zag planare e conoscendo le distanze fra le molecole di A, è possibile calcolare la composizione teorica degli addotti.

Le determinazioni analitiche sono in buon accordo con i valori calcolati, assumendo per le distanze e gli angoli di legame e per i raggi di van der Waals i valori comuni della letteratura.

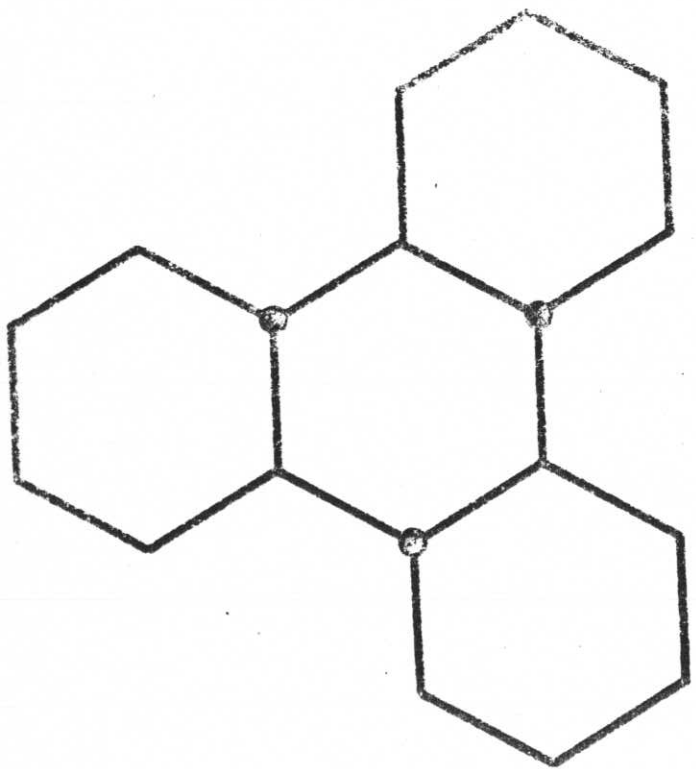
#### ESEMPIO 1

20 g di dodecaidrotifenilene ( $C_{18}H_{24}$ ) sciolti in 120 cm<sup>3</sup> di n-eptano vengono idrogenati in autoclave in presenza di 0,5 g di carbone palladiato, a  $300^\circ \pm 10^\circ\text{C}$  e sotto una pressione di idrogeno di 150-250 atm.

Si lascia proseguire la reazione per 24 ore dopo la fine dell'assorbimento di idrogeno (tempo totale 80 ore). Dopo filtrazione del catalizzatore si concentra la soluzione: per raffreddamento cristallizza un prodotto bianco cristallino fondente a 124°C (non corretto).

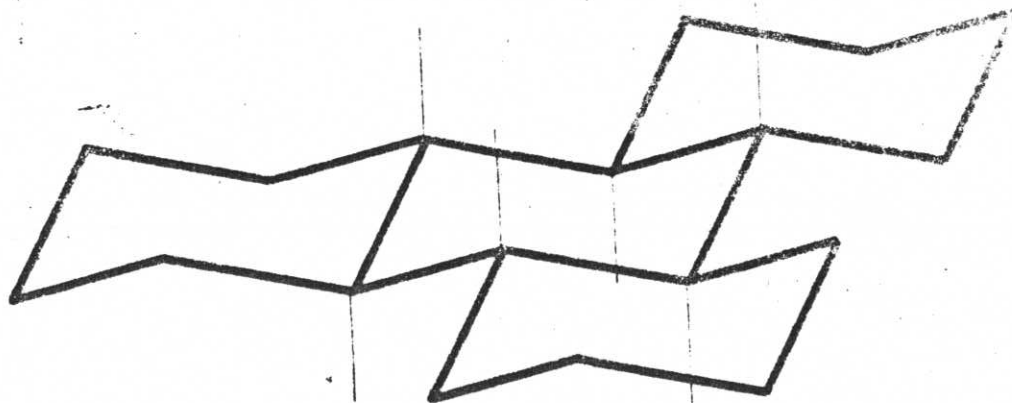
Per ulteriore concentrazione del filtrato si ottiene altro prodotto cristallino fondente a 124°C e alla fine un prodotto liquido viscoso che distilla a 148-150°C e 0,2 mm Hg.

Le analisi elementari e le determinazioni del peso molecolare eseguite sul prodotto liquido e su quello cristallino (ef-



I a

20127



I b

fettuate dopo lungo essiccamento dei campioni sotto vuoto su bagno maria) indicano per ambedue i composti la formula  $C_{18}H_{30}$  (teorico C 87,73%, H 12,27%, PM 246; trovato per il composto liquido: C 87,76%, H 12,14% PM (crioscopico) 236; per il solido: C 87,66% H 12,22% PM 243).

L'esame ai raggi X e NMR ha permesso di stabilire che lo isomero cristallino ha una struttura trans-anti-trans-anti-trans (TATAT); mentre la frazione liquida è un altro isomero o una miscela di isomeri.

I cristalli direttamente ottenuti per riduzione in eptano del dodecaidrotrifenilene sono stabili a temperatura ambiente, anche sotto vuoto (15 mm Hg). Tali cristalli hanno simmetria esagonale con assi:  $a=b=14,34 \text{ \AA}$ ,  $c=4,78 \text{ \AA}$ .

Per riscaldamento sotto vuoto (100°C e 15 mm Hg) si osserva una sensibile diminuzione di peso. Dopo questo trattamento si ottiene l'isomero del peridrotirifenilene puro esente da solvente.

Operando nelle condizioni descritte, le rese dei due prodotti cristallino e liquido, sono state rispettivamente del 30 e del 70%; tali rese possono però venire variate aumentando il tempo e la temperatura di reazione e la quantità del catalizzatore.

### 30 ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio 1, ma effettuando l'idrogenazione in cicloesano. La frazione cristallina ottenuta dopo essiccamento a 100°C e 15 mm Hg risulta essere l'isomero TATAT del peridrotirifenilene.

### 40 ESEMPIO 3

La frazione liquida ottenuta nell'esempio 1 è stata sciolta in n-eptano e riscaldata in autoclave in presenza di carbone palladiato fra 300°C e 230°C sotto pressione di idrogeno (20 atm, misurate a freddo).

Dopo 40 ore si tratta il prodotto come nell'esempio 1: si isola con rese del 90% il composto cristallino avente p.f. 124°C, corrispondente all'isomero TATAT del peridrotirifenilene.

### 50 ESEMPIO 4

Un campione di peridrotirifenilene TATAT esente da solvente, ottenuto come descritto nell'esempio 2 viene cristallizzato da n.eptano.

Si forma un addotto cristallino che fonde a 124-126°C. I cristalli di addotto so-

no stabili a temperatura ambiente anche sotto vuoto (15 mm Hg). Per riscaldamento sotto vuoto a 100°C e 15 mm Hg si osserva una diminuzione del peso di 6,7%.

L'esame strutturale ai raggi X di tale addotto permette di stabilire che la cella elementare ha simmetria esagonale, con assi:  $a=b=14,34 \text{ \AA}$ ;  $c=4,78 \text{ \AA}$ .

La cristallizzazione del peridrotirifenilene TATAT dai solventi sotto elencati porta a prodotti di addizione cristallini, tutti fondenti fra 124 e 126°C, le cui celle elementari sono descritte in tabella:

Solvente	Classe di simmetria	Dimensioni della cella elementare
1 cloropentano	esagonale	$a=b=14,34$ , $c=4,78$
clorofornio	esagonale	$a=b=25,08$ , $c=4,78$

### 85 ESEMPIO 5

1,006 g di peridrotirifenilene TATAT e 0,109 g di acido palmitico vengono sciolti a caldo in una miscela di alcool etilico benzolo determinato al microscopio polarizzatore.

Per raffreddamento cristallizza un prodotto avente un punto di fusione di 155°C e contenente il 10,3% in peso di acido palmitico (determinato per acidimetria). I cristalli del composto di addizione presentano simmetria esagonale; le costanti della cella sono  $a=b=14,34 \text{ \AA}$ ,  $c=4,78 \text{ \AA}$ .

In modo analogo si ottengono i composti di addizione cristallini, aventi tutti allo stato cristallino la stessa cella elementare.

con acido stearico (punto di fusione 156°; contenuto in peso di acido 10,3%; con acido adipico (punto di fusione 163°; contenuto in peso di acido 9,9%; con acido undecilenico (punto di fusione 147°;

con acido azelaico (punto di fusione 152°;

con alcool cetilico (punto di fusione 147°.

### 115 ESEMPIO 6

0,110 g di peridrotirifenilene TATAT e 0,009 g di acido palmitico vengono fusi assieme a circa 180°C. Dopo raffreddamento si determina il punto di fusione della massa al microscopio polarizzatore: 154°C.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

In modo analogo si ottengono gli addotti cristallini dei seguenti composti:

- 5 acido stearico (p.f. 156°), acido adipico (p.f. 163°); acido azelaico (p.f. 152°); acido adipico (p.f. 163°); acido azelaico (p.f. 152°); alcool cetilico (p.f. 147°).

#### RIVENDICAZIONI

10 1. - Peridrotifenilene solido avente un punto di fusione di circa 124°C.

2. - Peridrotifenilene secondo la rivendicazione 1, avente la struttura trans-anti-trans-anti-trans.

15 3. - Peridrotifenilene secondo la rivendicazione 2, avente struttura cristallina.

4. - Peridrotifenilene secondo la rivendicazione 3, avente una struttura monoclinica con le seguenti costanti di cella

20 a.  $\text{sen}\beta = 5,18 \text{ \AA}$ ; b = 7,74 Å; c = 9,67 Å

5. - Procedimento di preparazione del peridrotifenilene di cui alla rivendicazione

ne 1, caratterizzato dal fatto di idrogenare ad una temperatura compresa tra +250° e 400°C sotto una pressione compresa tra 100 e 300 atm. di H<sub>2</sub> del dodecaidrotifenilene in presenza di un catalizzatore di palladio o di platino, il prodotto ottenuto venendo cristallizzato e susseguentemente riscaldato sotto vuoto. 25

6. - Composti di inclusione con molecole lineari del peridrotifenilene con una, o più sostanze a struttura lineare (B) scelti nel gruppo consistente in idrocarburi lineari eventualmente alogenati, alcoli a lunga catena ed acidi mono- o bicarbossilici, aventi una struttura esagonale con le seguenti costanti di cella a=b=14,34 Å e c=4,78 Å. 30

7. - Composti di inclusione secondo la rivendicazione 6 in cui la sostanza (B) è scelta nel gruppo consistente in 1-cloropentano, n-eptano, acido palmitico, acido stearico, acido undecilenico, acido adipico, acido azelaico, alcool cetilico. 35 40 45

Allegato 1 foglio di disegni