

G. NATTA E P. PINO: Alcune nuove applicazioni dell'ossosintesi. (*)

Viene esaminata, da un punto di vista generale, la sintesi delle aldeidi da olefine, ossido di carbonio ed idrogeno in presenza di cobalto metallico o di ioduro di cobalto come catalizzatori.

In particolare vengono esaminate alcune applicazioni dell'ossosintesi a composti terpenici, a poliolefine e agli alcoli non saturi.

I catalizzatori contenenti il cobalto metallico favoriscono nel caso dei terpeni, oltre alla sintesi delle aldeidi, anche la sintesi degli esteri per reazione con ossido di carbonio ed alcoli.

Il metodo di preparazione del catalizzatore ha influenza sulla durata dei tempi di induzione e sulla composizione dei prodotti di reazione.

La sintesi delle aldeidi da composti contenenti un doppio legame olefinico, ossido di carbonio e idrogeno, è dovuta a RÖHLEN (1) che ne intravide la possibilità studiando i prodotti ossigenati provenienti dalla sintesi di Fischer, e la applicò inizialmente alle olefine prodotte con tale processo.

Il primo accenno sulla letteratura alla termodinamica della reazione si deve ad uno di noi, il quale, già nel 1942, fece notare che la variazione di energia libera nella ossosintesi era minore che nella idrogenazione delle olefine a paraffine (2). Si deve perciò all'azione avvelenante dell'ossido di carbonio sui catalizzatori di idrogenazione, se la reazione di ossosintesi precede quella, termodinamicamente più favorita, di semplice idrogenazione del doppio legame, in presenza di un energico attivo catalizzatore di idrogenazione, quale è il cobalto metallico.

Durante la guerra numerose ricerche furono fatte in Germania da RÖHLEN presso la RUHRCHEMIE ed in seguito agli

(*) Lavoro presentato al XXI Congresso di Chimica Industriale - Bruxelles, 12 settembre 1948.

(1) *Chem. Zentr.* 1941, I, 1354.

(2) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria* 24, 389 (1942).

accordi intervenuti tra la RUHRCHEMIE, la HENKEL & C. e la I. G. FARBENINDUSTRIE, anche da quest'ultima, come risulta da numerosi rapporti inglesi e americani sull'industria tedesca. In Italia l'ossosintesi è stata oggetto di studi fin dal 1941 ed era stato progettato dalla Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO, in collaborazione con la RUHRCHEMIE, un impianto per la produzione di aldeide propionica, che avrebbe dovuto essere impiegata per la produzione di metiltrimetilolmetano, per condensazione con l'aldeide formica, impianto che, a causa della guerra, non fu poi realizzato.

Nuove sintesi.

In questo Laboratorio vennero eseguite numerose ricerche sull'applicabilità dell'ossosintesi. Tralasciamo di riferire qu. sulle reazioni con olefine non sostituite, perchè la reazione decorre in tale caso con notevole facilità ed è già stata ampiamente descritta; ci limitiamo perciò ad accennare ad alcune applicazioni meno note dell'ossosintesi, da noi studiate, che possono presentare un notevole interesse (3).

La sintesi di polialdeidi dalla Buna 32 (4) e dalla gomma naturale masticata che reagiscono, in soluzione, con ossido di carbonio e idrogeno fino alla quasi completa saturazione dei doppi legami presenti, ci offre un nuovo interessante metodo di preparazione di polialcoli e poliacidi a peso molecolare molto elevato.

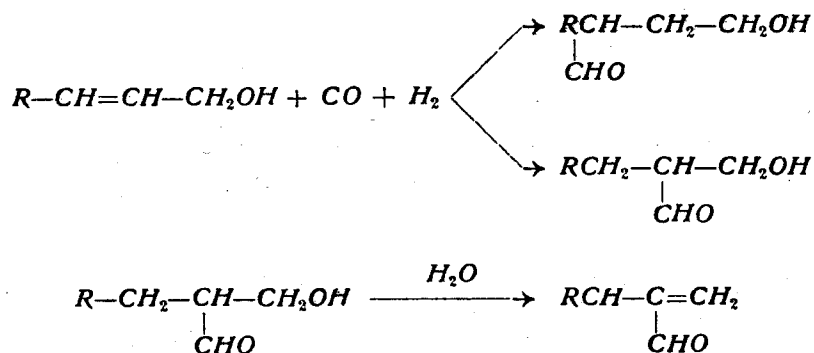
La sintesi di aldeidi ossipropioniche, da eteri di vinile, ossido di carbonio e idrogeno, avviene con molta difficoltà, usando come catalizzatore il cobalto metallico; decorre invece assai speditamente in presenza di ioduro di cobalto. Essa rappresenta il primo esempio di ossosintesi su composti aventi un eteroatomo legato ad uno degli atomi di carbonio del doppio legame olefinico.

La reazione fra alcool allilico, ossido di carbonio e idrogeno in presenza di cobalto metallico e ioduro di cobalto non porta soltanto all'aldeide γ -ossibutirrica, identificata da ADKINS e KRSEK (5), ma anche alla metilacroleina. Noi riteniamo che quest'ultima si formi per disidratazione della β -ossibutirraldeide, che si può ritenere sia uno dei prodotti iniziali della reazione secondo lo schema generale:

(3) Ci riserviamo di descrivere in un lavoro successivo i particolari sperimentali relativi alle reazioni qui elencate.

(4) G. NATTA, E. BEATI, *La Chimica e l'Industria* 27, 84 (1945).

(5) ADKINS e KRSEK, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 385 (1948).



L'alcool crotonilico ed i suoi esteri reagiscono in modo analogo.

Abbiamo voluto confrontare la reazione con alcole crotonilico libero con quella con acetato di crotonile per confermare se, per analogia a quanto era stato osservato da uno di noi ed E. BEATI (6) nel caso dell'acido oleico e dell'oleato di metile, la reazione decorra più facilmente con gli esteri che non con composti aventi un idrogeno mobile.

Usando come catalizzatore il cobalto metallico, si osserva una velocità di reazione, fino ad otto volte maggiore con l'acetato di crotonile che con alcole crotonilico libero, mentre nel caso che si usi come catalizzatore lo ioduro di cobalto si hanno elevate velocità anche con l'alcole crotonilico non esterificato.

In prove effettuate usando come catalizzatore miscele di cobalto metallico e ioduro di cobalto, i prodotti di reazione risultarono costituiti approssimativamente per 1/3 da γ -ossialdeidi, per 1/3 da aldeidi non saturi e per 1/3 da alcoli (7), mentre sono assenti prodotti ad alto peso molecolare.

Le aldeidi non sature così ottenute, pur possedendo un doppio legame olefinico non reagiscono ulteriormente con CO e H_2 ; un caso analogo è stato osservato sulla sintesi dell'aldeide propionica da etilene, ossido di carbonio e idrogeno, durante la quale si ottiene, per aldolizzazione dell'aldeide e successiva disidratazione, la metiletilacroleina (in proporzione del 5% circa) che si ritrova inalterata nei prodotti di reazione.

L'ossosintesi non è quindi una reazione generale per i doppi legami, sebbene avvenga in modo del tutto generico per gli idrocarburi alifatici e per le mono-olefine cicliche.

Mentre, come è noto, il cicloesene reagisce facilmente dando

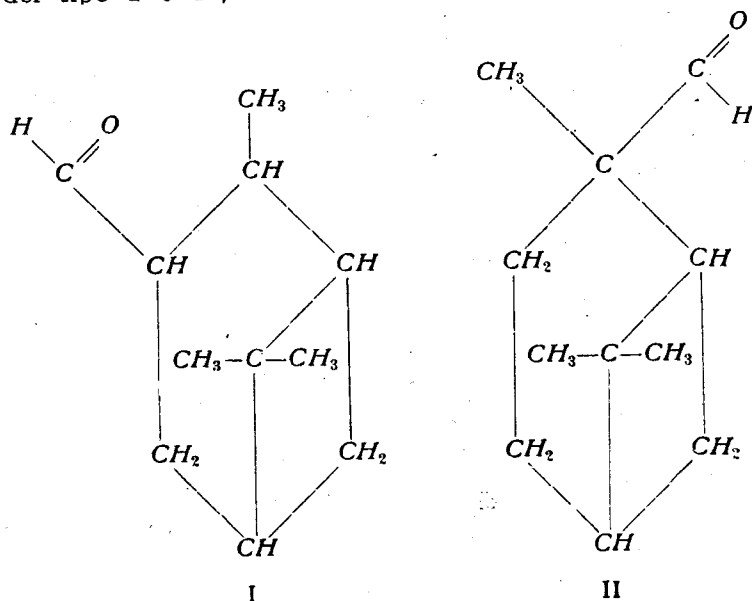
(6) Vedi nota (4). Tale fatto è stato successivamente osservato anche da ADKINS e KRSEK (loco citato) per il caso dell'alcool allilico e dell'acetato di allile.

(7) Usando come catalizzatore lo ioduro di cobalto, i prodotti ottenuti presentano una notevole acidità dovuta ad acidi organici.

con rese quantitative l'aldeide esaidrobenzoica, la tetraidronaftalina non reagisce, comportandosi quindi in modo analogo ai composti aromatici; reagisce invece, sebbene molto lentamente, la diidronaftalina (8). In generale si osserva che un doppio legame coniugato con un gruppo aromatico (stilbene, stirolo) reagisce molto più difficilmente dei legami olefinici puri, mentre la cumarina e l'acido cinnamico non reagirebbero affatto (9).

Nostre prove hanno dimostrato inoltre che le cloroolefine aventi l'alogeno legato agli atomi di carbonio del gruppo olefinico, quali il dicloroetilene simmetrico ed il 1,1,2-tricloroetilene, non reagiscono con CO e H_2 per dare le corrispondenti aldeidi alogenate, bensì si ha una sostituzione del cloro con l'idrogeno con formazione di acido cloridrico, reazione quest'ultima termodinamicamente più favorita.

I composti terpenici reagiscono con ossido di carbonio e idrogeno (10) ed infatti nostre prove, eseguite su miscele di α - e β -pinene e su α -pinene puro, hanno dimostrato che il doppio legame terpenico reagisce ancora più facilmente del doppio legame olefinico. Fra i prodotti di reazione siamo riusciti ad isolare un prodotto aldeidico: p. eb. 97° - 98° a 13 mm, $d_4^{20} = 0,955$, $n_D^{20} = 1,4745$ (Semicarbazone: p. f. 204° ; analisi: calc. per $C_{12}H_{21}N_3O$: $N = 18,8\%$; trov. $19,3\%$. Dinitrofenilidrazone: p. f. 121° ; analisi: calc. per $C_{17}H_{22}O_4N_4$: $N = 16,1\%$, trov. $16,6\%$) a cui corrisponde probabilmente una formula di struttura del tipo I o II,



(8) Prove eseguite nel nostro Laboratorio dal dott. E. BEATI.

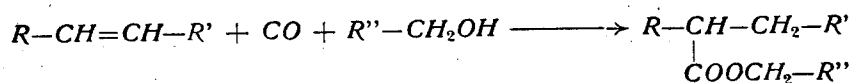
(9) Dati comunicati dal prof. MARTIN della RUHRCHEMIE.

(10) Vedi p. e. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 152 (1947).

ipotesi questa, confermata dalla rifrazione molecolare (RM_D , calc.: 49,089 (11), determinata con la formula di LORENZ-LORENZ: 48,94) ma non ancora dimostrata per via chimica.

Fra i prodotti secondari non distillabili (anche a pressione di 10 mm di Hg) abbiamo potuto isolare, per saponificazione, un acido carbossilico avente formula bruta $C_{11}H_{18}O_2$ (Analisi: calc. per $C_{11}H_{18}O_2$: C = 72,5%; H = 9,9%; trov.: C = 72,0%; H = 10,2%. Peso equivalente calcolato per titolazione dell'acido con NaOH 0,1 normale: 181). Si deve quindi ammettere che, non essendo presenti, in tali prodotti non distillabili, dei gruppi aldeidici, tale acido provenga dalla saponificazione di un suo estere.

La formazione di esteri non era mai stata riscontrata nell'ossosintesi con CO e H_2 , usando Co metallico come catalizzatore, a temperature di reazione inferiori ai 180°, ed infatti i prodotti riscontrati e dovuti a reazioni successive, frequenti soprattutto con le aldeidi a basso peso molecolare, sono per lo più aldeidi non sature (provenienti dalla disidratazione dei prodotti di aldolizzazione), alcoli e prodotti di condensazione a peso molecolare molto alto. E' perciò rimarchevole il comportamento dei pineni, per i quali la formazione di esteri può essere dovuta al seguente meccanismo (già noto, con catalizzatore al nichelio, qualora si operi in presenza contemporanea di olefine, ossido di carbonio ed alcoli):



A conferma di ciò abbiamo potuto dimostrare che i pineni reagiscono con ossido di carbonio e alcool metilico (anche in assenza di idrogeno) in presenza di cobalto metallico, a 160°-180°, formando l'estere metilico di un acido a formula bruta $C_{11}H_{18}O_2$, corrispondente all'addizione di una molecola di ossido di carbonio ed una di alcool metilico ad una molecola di pinene. Non ci è stato possibile invece ottenere una reazione simile per le altre olefine a basso peso molecolare agendo in condizioni analoghe e questo conferma la particolare reattività del doppio legame terpenico.

(11) Il valore della rifrazione molecolare è stato calcolato aggiungendo alla somma delle rifrazioni atomiche l'esaltazione corrispondente all'anello ciclobutanico del gruppo del pinene pari a 0,48.

Comportamento dei diversi catalizzatori impiegati nella ossosintesi.

Uno dei fenomeni più rimarchevoli, che si osserva con l'impiego dei catalizzatori costituiti da cobalto metallico, è dato dai lunghi tempi di induzione. Tale fenomeno, che si verifica in generale frequentemente in certe reazioni a catena, quali quelle di ossidazione e di polimerizzazione, è invece raro nelle reazioni di idrogenazione. Il periodo di induzione, nel nostro caso, si deve attribuire al catalizzatore e non alle sostanze reagenti; difatti un catalizzatore già precedentemente usato per l'ossosintesi può essere riadoperato con nuovi reagenti, senza che si abbiano a registrare tempi di induzione. Si deve attribuire tale fenomeno ad una modificazione della superficie del catalizzatore solido, che, in base ai nostri risultati, richiederebbe tempi diversi a seconda delle modalità di preparazione del cobalto metallico.

Si sono osservati infatti tempi di induzione crescenti nel seguente ordine: cobalto ottenuto per riduzione, con ossido di carbonio, dell'ossido dal carbonato — cobalto ottenuto in modo analogo ma per riduzione con idrogeno — cobalto ottenuto per decomposizione termica del suo formiato.

L'ipotesi, che il fenomeno di induzione sia legato alla struttura della superficie solida del catalizzatore, viene confermata dal fatto che usando un catalizzatore in soluzione, quale l'ioduro di cobalto, non si presentano, nei casi esaminati, apprezzabili tempi di induzione.

Il comportamento dei diversi catalizzatori si differenzia anche per quanto riguarda i prodotti di reazione. Tale differenza è particolarmente notevole nel caso del pinene, in cui le reazioni secondarie sono più rilevanti, che nel caso delle olefine. In presenza di cobalto da formiato le quantità di prodotti di idrogenazione del pinene sono molto rilevanti (34%), mentre calano notevolmente (20%) usando cobalto da ossido, ridotto con idrogeno, e si riducono ulteriormente operando con ioduro di cobalto (6%). Il rapporto alcoli/aldeidi non segue lo stesso andamento ed è rispettivamente 0,31; 0,37; 0,20.

Il cobalto-carbonile, preparato per azione dell'ossido di carbonio sul cobalto ottenuto per decomposizione del formiato, si è dimostrato assai poco attivo nell'ossosintesi sul pinene e sull'alcool crotonilico.

Mentre il fatto che il cobalto da formiato favorisca l'idrogenazione più che il cobalto da ossido è di difficile interpretazione; si può attribuire la minore formazione di propotti di idrogenazione primaria, qualora si impieghi l'ioduro di cobalto,

alla assenza di un catalizzatore specifico di idrogenazione.

In pratica i catalizzatori al cobalto metallico sono tuttavia da preferirsi all'ioduro di cobalto, perchè non esercitano azione corrosiva sui metalli, al carbonile di cobalto per le più semplici modalità di impiego, ed in ogni caso per il più facile ricupero.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

G. NATTA e P. PINO