

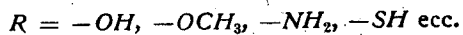
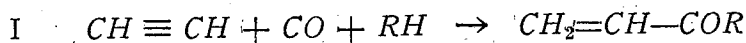
G. NATTA e P. PINO: Sintesi di composti bicarbossilici da acetilene e ossido di carbonio.

In base ad alcune osservazioni sul comportamento fisico delle soluzioni di acetilene in metanolo in presenza di alte pressioni gassose, venne affrontato lo studio della reazione fra acetilene, ossido di carbonio ed alcool metilico a pressioni assai superiori a quelle finora impiegate nelle reazioni con acetilene. Oltre alla prevista formazione di acrilato di metile si è osservata la formazione di esteri di acidi bicarbossilici, in particolare di fumarato e succinato di metile.

Le reazioni di addizione dell'ossido di carbonio a composti organici non saturi sono state recentemente oggetto di ricerche da parte di numerosi sperimentatori.

Mentre la reazione tra olefine, ossido di carbonio ed idrogeno o composti ad idrogeno mobile, avviene con relativa facilità a pressioni elevate in presenza di adatti catalizzatori (1), nel caso invece dell'acetilene si incontrano notevoli difficoltà dovute ai pericoli che presenta l'operare con acetilene ad alte pressioni ed alle reazioni secondarie che intervengono.

Nel corso di approfonditi studi sulla reagibilità dell'acetilene REPPE aveva osservato (2) che in presenza di composti aventi un atomo di idrogeno mobile, l'acetilene può reagire con l'ossido di carbonio per dar luogo a dei derivati dell'acido acrilico secondo lo schema I:



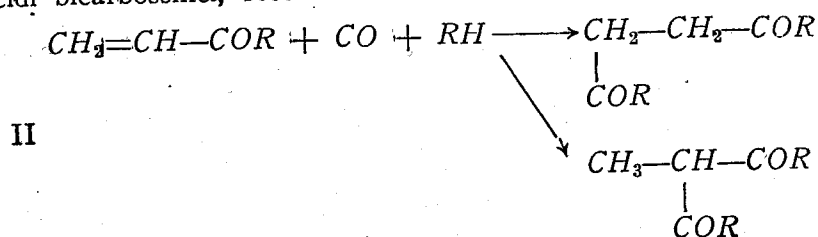
I prodotti di tale reazione risultano non saturi e si dovrebbe perciò prevedere (3) la possibilità che intervenga una successiva

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

(2) Report on Germ Ind. BIOS 358, FIAT 933.

(3) Report on German Ind. FIAT 933.

reazione con l'ossido di carbonio con formazione di derivati di acidi bicarbossilici, secondo lo schema II:



analogamente a quanto avviene in altri tipi di reazione dell'acetilene, ad esempio nelle reazioni fra acetilene e composti carbossilici. Nel caso però della reazione diretta dell'acetilene con CO in presenza di composti contenenti atomi di idrogeno mobile la reazione II non era stata sinora osservata.

La reazione I potrebbe presentare un notevole interesse per la sintesi di acrilati, ed in particolare per la sintesi di acrilato di metile, ma lo stesso REPPÉ, che ha realizzato quest'ultima sintesi usando il nichelcarbonile come reattivo, in presenza di acido cloridrico, non ha potuto invece effettuarla con ossido di carbonio e catalizzatori in assenza di alte concentrazioni di nichelcarbonile. Il diverso comportamento degli alcoli superiori al metilico, che invece reagiscono anche in tali condizioni, è stato attribuito alla loro minor tensione di vapore (4).

Le nostre ricerche dirette alla sintesi dell'acrilato di metile per via catalitica (senza impiegare come reattivo il nichel carbonile) sono caratterizzate dall'impiego di alte pressioni (fino a 300 at) della fase gassosa, superiori a quelle sinora adottate da altri in presenza di acetilene.

Nelle nostre prove abbiamo osservato che, oltre alla reazione I che porta alla formazione di acrilato di metile, può aver luogo anche una formazione di diacidi, connessa, come vedremo in seguito, alla reazione II. Dato che tale reazione non è stata sinora osservata e poichè riteniamo possa presentare un certo interesse, riferiamo qui su alcune fra le nostre numerose prove di reazione fra CO, alcole metilico e acetilene, e precisamente su quelle che meglio ci hanno consentito di osservare la formazione dei derivati bicarbossilici.

Prima di riferire su questo argomento premettiamo alcune osservazioni sulla solubilità dell'acetilene ad alta pressione ed alta temperatura, che ci hanno consentito di operare ad elevate concentrazioni di quest'ultima in condizioni che, in base alle note ricerche (5) sulla esplosività dell'acetilene, avrebbero potuto risultare pericolose nel caso che l'acetilene fosse presente quasi totalmente in fase gassosa.

(4) Report on German Ind. FIAT 933.

(5) Report on German Ind. FIAT 720.

Ripartizione dell'acetilene tra fase liquida e fase gassosa in presenza di solventi ad alte pressioni e temperature.

Le interessanti misure effettuate da RIMARSKI sulla esplosività dell'acetilene hanno dimostrato che tale gas può esplodere anche se diluito con gas inerti, qualora sia compresso a pressioni parziali di parecchie atmosfere. Tali misure, che non si estendono oltre le 15 at di pressione totale, dimostrano che la diluizione con gas inerti consente di operare a pressioni parziali più elevate di acetilene che in assenza di gas inerti, e che alla massima pressione esaminata di 15 at non si può operare senza pericolo di esplosione a pressioni parziali di C_2H_2 superiori a 6 at a 15° ed a 5,5 at a 100° . L'effetto inibitore della aggiunta dei gas inerti è molto più sentito a basse pressioni totali, da 2 a 10 at, che a pressioni totali superiori, e quindi risulterebbe assai arbitrario l'estrapolare i dati di RIMARSKI a pressioni molto alte. D'altra parte non deve sorprendere che a pressioni totali inferiori a 30 at la reazione dell'acetilene con ossido di carbonio ed alcool metilico non abbia praticamente luogo, poichè alle temperature di 150° , alle quali si deve operare, la sola pressione parziale del metanolo raggiungerebbe le 10 at; e quindi la somma delle pressioni parziali di CO e C_2H_2 risulta inferiore alle 20 at.

Prima di effettuare delle ricerche a pressioni parziali elevate di acetilene occorre rendersi conto dei pericoli che potevano presentare tali condizioni di lavoro. E' noto (6) che l'acetilene non esplode od esplode assai difficilmente se disciolto in solventi organici, ma non si hanno notizie sulla solubilità dell'acetilene a caldo in metanolo, nè sulla sua ripartizione fra fase liquida e fase gassosa in presenza di ossido di carbonio od altri gas a pressioni elevate. Il coefficiente di temperatura della solubilità dell'acetilene a pressione ordinaria in diversi solventi organici dimostra che la solubilità dell'acetilene si dimezza in un intervallo di temperatura di 30° . Ci si dovrebbe perciò aspettare, in via orientativa, delle solubilità alla temperatura di 150° dell'ordine di grandezza di circa $(1/2)^{4.5}$ ossia di $1/22$ di quella a 15° . Se l'acetilene si comportasse come un gas ideale, esso si troverebbe pertanto, nelle nostre condizioni di reazione, a 150° ed a pressioni parziali di 20-30 at, per la massima parte in fase gassosa. Ad es. in presenza di un solvente per il quale il rapporto fra le concentrazioni in fase gassosa ed in fase liquida fosse uguale a 0,1 a 15° , si dovrebbe prevedere a 150° un rapporto di 2,25. Ciò renderebbe pericoloso l'operare ad alte pressioni ed elevate temperature, con alte concentrazioni di acetilene in fase liquida.

(6) NEWLAND: « The chemistry of Acetylene », Reinhold Publ. Corp. New York (1945).

Tale previsione basata sul comportamento dell'acetilene come un gas ideale è però ben lontana dalla realtà, poichè i gas a temperature non molto distanti dalla temperatura critica ed a elevate pressioni presentano deviazioni notevolissime dalle leggi dei gas ideali.

Pur potendosi fare delle previsioni approssimate, in base alla teoria degli stati corrispondenti, sulle equazioni di stato dei gas, non si hanno dati che consentano di prevedere il comportamento delle soluzioni di gas nei liquidi ad alte pressioni. Per tali ragioni abbiamo effettuato delle determinazioni del rapporto tra la concentrazione dell'acetilene e quella dell'ossido di carbonio in fase gassosa ad alte pressioni (fino a 250 at) in presenza del solvente metanolo, ed a temperature sino a 150°, per una determinata concentrazione totale di acetilene. In tali prove si è determinata la quantità di acetilene presente in fase gassosa dopo aver introdotto successivamente alcool metilico, acetilene ed ossido di carbonio a freddo in un'autoclave e dopo aver riscaldato alla temperatura desiderata, mantenendo l'autoclave in agitazione. L'acetilene è stato determinato nel gas estratto a caldo (dopo raggiunto l'equilibrio), dopo condensazione del metanolo presente.

Riportiamo nella prima colonna della tabella 1 i dati di temperatura e successivamente quelli della pressione totale, i grammi di metanolo, di acetilene e di ossido di carbonio introdotti, riferiti ad 1 litro di capacità totale a temperatura ambiente dell'autoclave

TABELLA 1

t °C	p at	CH_3OH g/l	C_2H_2 g/l	CO g/l	$\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + CO}$ % in vol. nella fase gassosa	$\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + CO + CH_3OH}$ % in mol. nella fase gassosa	$\frac{C_2H_2 \text{ g/l gas}}{C_2H_2 \text{ g/l liq.}}$
15	48	186	34,5	33,5	0,17	0,17	0,109
15	48	186	33,3	33,5	0,176	0,176	0,113
15	96	186	34,5	76,1	0,097	0,097	0,125
15	97	186	33,3	76,8	0,1	0,1	0,141
15	145	186	34,5	119	0,07	0,074	0,139
15	146	186	33,3	120,5	0,08	0,08	0,169
15	196	186	34,5	161	0,053	0,053	0,138
15	195	186	33,3	164	0,06	0,06	0,172
15	247	186	33,3	208	0,05	0,05	0,202
15	294	186	33,3	252	0,037	0,037	0,175
50	164	186	31,9	119,4	0,1	0,0975	0,222
100	200	186	31,9	119,4	0,11	0,097	0,319
150	238	186	31,9	119,5	0,14	0,099	0,38

Nella colonna 6^a viene riportata la percentuale molecolare di acetilene rispetto alla miscela di acetilene ed ossido di carbonio, determinata sperimentalmente sulla fase gassosa, espansa a pressione ordinaria. I dati analitici della colonna 6^a non consentono però di conoscere con sufficiente approssimazione la composizione della fase gassosa a temperature superiori alla temperatura ordinaria a causa della notevole tensione di vapore del metanolo ad alta temperatura. La pressione parziale reale (fugacità) del metanolo in fase vapore ad alte pressioni totali si può calcolare termodinamicamente (7) tenuto conto della concentrazione del metanolo (8) in fase liquida. Da essa si potrebbe risalire alle quantità di metanolo presente in fase gassosa qualora fosse noto il volume della fase gassosa, e fosse conosciuto il coefficiente di fugacità del metanolo alla temperatura ed alla pressione considerate.

Abbiamo valutato il volume occupato dalla fase gassosa in base al volume totale ed a quello che si poteva ritenere occupato dalla fase liquida nelle condizioni dell'esperienza (9).

Per quanto riguarda i coefficienti di fugacità, si sono adottati, in mancanza di dati precisi, quelli approssimati deducibili in base alla teoria degli stati corrispondenti (10). Tali coefficienti di fugacità, mentre sono da ritenersi sufficientemente precisi (entro il 5%), per i gas considerati a temperature superiori a quelle critiche, hanno in pratica soltanto un valore indicativo a temperature inferiori.

Nella colonna 7^a della tabella sono riportati i dati approssimativi della concentrazione molecolare dell'acetilene in fase gassosa tenuto conto del metanolo in essa presente.

Infine nella colonna 8^a si è riportato il rapporto tra la concen-

(7) HOUGEN e WATSON: « Chemical Process Principles » Parte 2^a, pag. 623; John Wiley & Sons, New York, 1947.

(8) La formula considerata da HOUGEN e WATSON consente di determinare la variazione con la pressione totale della tensione di vapore di un liquido puro, astraendo quindi dalla presenza di altri composti disciolti. Nel caso di una fase liquida a più componenti (ad es., come è il nostro caso, gas disciolti) abbiamo ammesso che la pressione parziale del metanolo si abbassi proporzionalmente alla concentrazione molecolare del metanolo nella fase liquida.

(9) Per tale scopo si è risolta la seguente equazione:

$$V_g = V_t - \frac{Q_m - C_m V_g}{d_m} - \frac{Q_a - C_a V_g}{d_a}$$

V_g = volume della fase gassosa.

V_t = volume interno dell'autoclave.

Q_m = grammi di metanolo introdotto.

Q_a = grammi di acetilene introdotto.

C_m e C_a sono le concentrazioni in g/cm³ rispettivamente del

trazione dell'acetilene in fase gassosa e quella in fase liquida. Malgrado si tratti di dati indicativi, a causa soprattutto delle incertezze sui coefficienti di fugacità del metanolo e dell'acetilene e sulle densità delle loro soluzioni ad alta temperatura e pressione, cionondimeno si può affermare che il sistema nelle condizioni considerate si differenzia notevolmente da quanto si potrebbe prevedere per miscele ideali. Passando da 15° a 150° il rapporto tra le concentrazioni in fase gassosa e in fase liquida aumenterebbe di sole 2-3 volte, mentre se si fosse trattato di gas ideali ci si sarebbe dovuto aspettare per tale rapporto, come si era già accennato, un aumento di circa 20 volte. Tale comportamento delle soluzioni di gas ad alte pressioni totali non deve però ritenersi limitato al caso delle soluzioni di acetilene in metanolo in presenza di alte pressioni di ossido di carbonio. Infatti abbiamo osservato lo stesso comportamento per il sistema acetilene-azoto-metanolo e per quello anidride carbonica-azoto-metanolo. Esso si deve attribuire non soltanto alla deviazione del comportamento dei gas ad alte pressioni da quello dei gas ideali, ma anche alla diminuzione del calore di dissoluzione con l'aumentare della temperatura.

Come vedremo in seguito, le condizioni in cui si sono effettuate le reazioni tra acetilene, ossido di carbonio e metanolo non differiscono da quelle indicate nelle ultime righe della tabella precedente, che per la presenza del catalizzatore solido. La concentrazione molare di acetilene in fase gassosa non dovrebbe perciò aver mai superato il 10%. Riteniamo quindi, data la natura dei gas o vapori diluenti, che in tali condizioni non dovrebbe presentarsi pericolo di esplosioni, sebbene tale concentrazione abbia corrisposto in qualche caso ad una pressione ideale di acetilene di 25-30 at.

Poichè non eravamo attrezzati ad effettuare delle determi-

metanolo e dell'acetilene in fase gassosa.

d_m e d_a sono le densità del metanolo e dell'acetilene in fase liquida alla temperatura ed alla pressione considerata.

La densità del metanolo e dell'acetilene in fase liquida, nelle esperienze fatte al disotto della temperatura critica dell'acetilene stesso è stata calcolata secondo WATSON (*Ind. Eng. Chem.* 35, 398, 1943).

Si è ammesso che la miscela dei due componenti liquidi avvenga senza apprezzabili variazioni di volume.

A temperature e pressioni totali superiori a quelle critiche dell'acetilene si è assunta una densità dell'acetilene disciolto pari a quella che avrebbe l'acetilene gassosa considerata alla temperatura ed alla pressione totale della nostra esperienza, tenuto conto del coefficiente di fugacità.

Poichè C_m è frazione della concentrazione dell'acetilene in fase liquida (vedi nota precedente), l'equazione sopra indicata è stata risolta per successive approssimazioni.

(10) HOUGEN e WATSON, loco citato, pag. 622.

nazioni di esplosività delle miscele gassose, che avrebbero potuto fornirci una conferma delle previsioni sopraesposte sulla possibilità di esplosione nelle condizioni di reazione, abbiamo effettuato le nostre prove con apparecchiature capaci di resistere con sicurezza a pressioni di oltre 1000 at, quindi superiori alla massima pressione che si avrebbe avuto in caso di esplosione dell'acetilene presente. Possiamo aggiungere che nessuna esplosione è stata registrata nelle 150 prove sinora eseguite fra 100° e 150° a pressioni totali di 200-250 at.

Apparecchiatura usata.

Sia le prove orientative di solubilità dell'acetilene in alcool metilico in presenza di ossido di carbonio, sia le prove di reazione fra acetilene, ossido di carbonio ed alcool metilico, vennero eseguite in un'autoclave di acciaio inossidabile (18-8) capace di resistere fino a oltre 1000 at, munito di un manometro avente la sensibilità di ± 1 at che venne durante il corso delle esperienze più volte ritarato. L'autoclave oscillante (N. di oscillazioni, di 30° ciascuna, 38/1') aveva una capacità di 300 cm³ ed era riscaldata elettricamente con un forno munito di termoregolatore automatico. I gas impiegati venivano compressi con un compressore in acciaio inossidabile munito di refrigeranti e separatore d'olio pure in acciaio inossidabile. L'acetilene impiegato, conservato in bombole in soluzione di acetone, veniva purificato mediante lavaggio con bisolfito di potassio, con acqua di cloro, con soda ed infine con carbone attivo. Esso veniva raccolto e misurato, dopo la purificazione, in un gasometro tarato, ed infine seccato, dopo la compressione, con una torre a cloruro di calcio posta immediatamente prima del recipiente di reazione. Aveva una purezza media del 98% circa.

L'*ossido di carbonio* veniva prodotto facendo passare l'anidride carbonica su carbone di legna a 1000°. Esso conteneva, come unica impurezza sensibile, l'anidride carbonica, da cui veniva parzialmente purificato per lavaggio con soluzione d'idrato sodico. Dopo la purificazione aveva una purezza del 96-98%.

Catalizzatori. — Venne impiegato come catalizzatore il cobalto metallico ottenuto per decomposizione del formiato o per riduzione dell'ossido preparato per dissociazione del carbonato precipitato su farina fossile.

Il caricamento dell'autoclave veniva fatto come segue: si introduceva prima il metanolo contenente in sospensione il cobalto metallico (o in soluzione i sali di nichel o cobalto); l'aria presente veniva rapidamente evacuata con pompa per vuoto ad acqua; si saturava poi il metanolo con acetilene compresso e seccato, misurandone il volume prelevato dal gasometro; infine si comprimeva l'ossido di carbonio sino alla pressione desiderata.

L'autoclave veniva mantenuto in agitazione per tutta la durata del preriscaldamento e della reazione, ultimata la quale esso veniva rapidamente raffreddato. I gas venivano estratti, raccolti, misurati ed analizzati. Infine veniva estratto il prodotto liquido.

Andamento della reazione.

Nelle nostre prove eseguite facendo agire l'ossido di carbonio su soluzioni di acetilene in metanolo a 150° ed a pressioni totali di 250-300 at, abbiamo osservato che, impiegando come catalizzatore cobalto metallico oppure alogenuri di cobalto o di nichel, dopo tempi di induzione assai variabili, tutto l'acetilene reagisce assai rapidamente con l'ossido di carbonio. Le quantità di ossido di carbonio assorbite in rapporto all'acetilene trasformato non sono costanti e non dipendono soltanto dal rapporto fra acetilene ed ossido di carbonio impiegati. E' da notare che altri aveva affermato (11) che l'impiego di alte pressioni parziali di ossido di carbonio era nocivo alla reazione, perchè aumentava la stabilità dei carbonili di nichel, e ciò è in contrasto con le nostre esperienze, anche con quelle fatte con alogenuri di nichel.

Nella tabella 2 sono confrontate alcune prove eseguite con lo stesso catalizzatore al cobalto metallico; esse denotano che i volumi di ossido di carbonio assorbiti per volume di acetilene consumato, possono superare l'unità e, operando con forti eccessi di ossido di carbonio, avvicinarsi a 2. Nelle colonne 5^a e 6^a sono riportate le pressioni minima e massima registrate alla temperatura di reazione nelle singole prove.

TABELLA 2

C_2H_2 iniz. l	CO iniz. l	$\frac{CO \text{ iniz.}}{C_2H_2 \text{ iniz.}}$	t °C	Press. min. at	Press. mass. at	CO ricup. l	$\frac{CO \text{ cons.}}{C_2H_2 \text{ cons.}}$
10,3	27,4	2,6	147	115	240	15,0	1,2
10,4	31,1 + 15	3,1	165	209	273	22,2	1
9,5	29,4	3,1	154	150	250	16,6	1,3
9,5	33,1	3,5	150	138	270	16,7	1,7
10,0	32,1 + 9,4	4,1	155	179	274	25,4	1,6
9,1	31,5 + 7,2	4,3	158	190	255	25,4	1,5
10,4	27,4 + 20,5	4,5	156	203	283	28,4	1,8
9,5	33,1 + 11,4	4,6	150	138	200	27,2	1,8
7,8	31,2 + 10,2	5,3	151	149	250	28,1	1,7

(11) Report on German Ind. FIAT 933.

Come abbiamo già accennato, la reazione procede facilmente anche con catalizzatori del tipo degli alogenuri di nichel e di cobalto, ma può procedere altrettanto bene in presenza del solo cobalto metallico. A questo riguardo si può osservare che si sono ottenuti buoni risultati sia impiegando cobalto metallico ottenuto per decomposizione del formiato, sia cobalto metallico ottenuto per riduzione dell'ossido; in entrambi i casi riesce però molto difficile avere a disposizione catalizzatori ugualmente attivi pur cercando di prepararli sempre nelle medesime condizioni. I dati della tabella 2 si riferiscono a prove eseguite con una sola partita di catalizzatore costituito da cobalto metallico ottenuto per riduzione dell'ossido.

Si riesce invece a riprodurre assai bene l'andamento della reazione impiegando, come catalizzatore, piccole quantità di una soluzione che abbia già reagito; in tal caso si notano tempi di induzione minimi, e ciò conferma le vedute di RÖHLEN e di REPPE che nelle reazioni di carbonilazione non siano i metalli o i loro sali ad agire da catalizzatori, ma dei prodotti di reazione fra i metalli impiegati, o i loro sali, e le sostanze reagenti. In una nostra nota precedente (12) abbiamo anche considerata la possibilità che nel caso del cobalto metallico agiscano da catalizzatori in modo analogo i prodotti dell'adsorbimento attivato dell'ossido di carbonio sul cobalto stesso.

La composizione dei prodotti di reazione varia, oltre che per effetto della pressione parziale di CO , anche a seconda del tipo di catalizzatore impiegato. Generalmente si possono distinguere una parte volatile difficilmente separabile dall'alcool metilico in eccesso, una parte oleosa distillabile a pressione ridotta (15-20 mm Hg) fra 50° e 200° , una parte indistillabile ed un prodotto solido cristallino, poco solubile in alcool metilico, che si ritrova sul fondo del recipiente di reazione dopo lo scarico a freddo dei prodotti di reazione gassosi e liquidi, oppure cristallizza nel refrigerante quando si distillano le prime frazioni dei prodotti oleosi.

Riportiamo nella seguente tabella. 3 la quantità di prodotti di reazione solidi o liquidi altobollenti ottenuti alla stessa temperatura, ma a diversa concentrazione di acetilene in metanolo, con diversi rapporti C_2H_2/CO e con diversi catalizzatori. Oltre a tali prodotti si aveva una certa produzione di acrilato di metile monomero variabile a seconda delle condizioni di reazione (dal 4 al 130% in peso rispetto all'acetilene consumato).

Per quanto riguarda la formazione di prodotti di reazione gassosi, più volte è stata notata, nei gas scaricati dopo la reazione, la presenza di piccole quantità di idrocarburi saturi, ma

(12) G. NATTA, P. PINO ed E. BEATI, *La Chimica e l'Industria*, 31, 111 (1949).

fino ad ora non abbiamo intrapreso uno studio particolareggiato di tali prodotti.

TABELLA 3

Prove effettuate a pressioni totali medie tra 200-250 at

cm ³ CH ₃ OH presenti per g C ₂ H ₂	CO iniz. C ₂ H ₂ iniz.	Cataliz- zatore	Prod. solido, fumarato di metile, per 100 g C ₂ H ₂	Prod. liquidi, diesteri e poliesteri, per 100 g C ₂ H ₂
33	2	Co+NiCl ₂	2,5	60
57,5	4,2	»	68	133
9,1	3,09	Co	13,6	228
8,9	2,64	»	12,8	175
9,1	3,49	»	27,3	22,3
9,1	4,65	»	36,5	218
11	5,3	»	65	266
8,9	3,1	»	25	206
8,6	4,15	»	25,8	242

Identificazione dei prodotti di reazione.

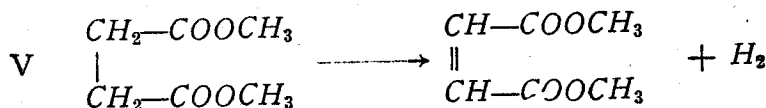
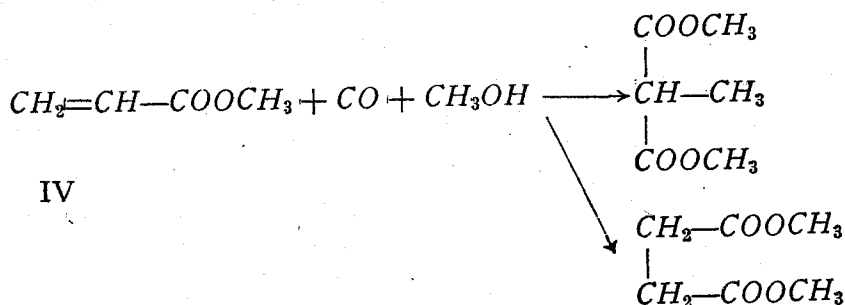
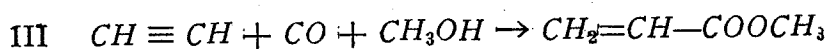
Mentre la frazione più volatile dei prodotti di reazione è costituita, oltre che dall'alcool metilico in eccesso, da acrilato di metile monomero, le frazioni più pesanti risultano costituite prevalentemente da prodotti bicarbossilici o policarbossilici. E' da ritenersi che i prodotti a peso molecolare più alto, non distillabili senza decomposizione, contengano dei polimeri dell'acrilato di metile, in accordo col numero di saponificazione riscontrato.

Oltre a questi, come abbiamo accennato, si trova quasi sempre, ma in proporzioni variabili, un prodotto cristallino sul quale abbiamo fermato in particolare la nostra attenzione. I particolari del lavoro di identificazione dei prodotti ottenuti verranno dettagliatamente pubblicati in altra sede; ci limitiamo qui a riassumere i risultati riguardanti il prodotto solido. Tale prodotto che, come vedremo, è formato da fumarato di metile, viene separato dal liquido di reazione per semplice filtrazione o concentrando il liquido stesso a pressione ridotta. Esso si presenta in prismi allungati assai lucenti che, dopo ricristallizzazione dall'alcool metilico, fondono a 101°-102°. Che esso sia effettivamente costituito soltanto da fumarato di metile risulta, oltre che dalla temperatura di fusione, dalle seguenti osservazioni: la formula bruta, ricavata dall'analisi elementare, è C₆H₈O₄ ed il peso molecolare determinato per crioscopia in benzolo è 145 (teor. 144). L'azione dell'acido iodidrico a caldo sul pro-

dotto solido provoca lo sviluppo di ioduro di metile, mostrando così l'esistenza di gruppi $-\text{OCH}_3$. La saponificazione con bari-
te dà luogo alla formazione di un sale di bario pochissimo so-
lubile in acqua fredda, avente la formula bruta $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba}$. L'a-
cido che si libera da tale sale per acidificazione con acido sol-
forico diluito è l'acido fumarico, che venne identificato attra-
verso il caratteristico estere difenacilico a p. f. 195° e quello
dimetilico a p. f. 101° . L'azione dell'ammoniaca concentrata a
caldo sul prodotto solido porta alla formazione della diamide
dell'acido fumarico a p. f. 235° . Infine, per quel che riguarda
l'azione degli ossidanti, il permanganato attacca il prodotto so-
lido a freddo, mentre l'acido nitrico concentrato è praticamente
senza azione anche a caldo.

Il comportamento chimico, unitamente ai dati analitici, non
lascia pertanto dubbi sulla costituzione del prodotto solido, al
quale, come abbiamo detto, si deve attribuire la formula di este-
re dimetilico dell'acido fumarico. Ulteriori conferme si sono
avute dal punto di fusione in miscela col dimetilfumarato pre-
parato per sintesi da acido fumarico ed alcool metilico, ed inol-
tre dalla reazione col diazometano, la quale porta, come è noto,
alla formazione dell'estere metilico dell'acido pirazolidindicarbo-
nico.

La formazione di fumarato di metile per azione dell'ossido
di carbonio sull'acetilene sciolto in alcool metilico, per quanto
possa apparire in un primo tempo sorprendente, rientra nel
quadro delle reazioni di carbonilazione. Infatti il meccanismo
più probabile, allo stato attuale delle ricerche, potrebbe essere
riassunto negli schemi III, IV e V.



La formazione primaria dell'acrilato di metile è confermata
dalla presenza di esso nelle frazioni leggere del prodotto di rea-
zione. Essa verrebbe seguita da una seconda reazione di car-

bonilazione con formazione di succinato di metile. Infatti abbiamo riscontrato la presenza di acido succinico tra i prodotti di saponificazione della frazione liquida. Quest'ultima frazione, in alcune prove, è risultata costituita per il 50% da succinato e maleato di metile. La produzione di diacidi da acidi non saturi per ossosintesi, già studiata in altri casi, avviene secondo REPPE (13) a temperature più elevate. Tuttavia riteniamo che le molecole di acrilato allo stato nascente possano reagire assai facilmente ed in condizioni più blande. Infine il succinato così formatosi subirebbe alla temperatura di reazione, in presenza di cobalto metallico e di composti fortemente non saturi, una deidrogenazione a fumarato. Si può notare a questo proposito che la deidrogenazione dell'acido succinico a fumarico era già stata osservata da altri autori.

Dal punto di vista termodinamico tale reazione di deidrogenazione, che di per sé risulterebbe a 150° impossibile in presenza anche di piccole concentrazioni di idrogeno, risulta invece favorita dalla presenza di sostanze, quali l'acetilene, che possono funzionare da accettori di idrogeno.

Risulta così dimostrata la possibilità di far reagire in modo completo l'acetilene con ossido di carbonio ed alcool metilico, operando in presenza di opportuni catalizzatori solidi e con alte pressioni di ossido di carbonio. Una prima molecola di quest'ultimo, unitamente ad una molecola di alcool metilico viene fissata con formazione di acrilato di metile, però la reazione può procedere oltre portando, per addizione di una molecola di ossido di carbonio ed alcool metilico, alla formazione di esteri di acidi bicarbossilici.

Ringraziamo la Soc. LONZA di Basilea per gli aiuti fornitici per l'esecuzione del presente lavoro.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano,
28 giugno 1949.

G. NATTA e P. PINO

(13) *Report on German Ind. FIAT 933.*