

29
183

~~187~~

G. NATTA - P. PINO - E. MANTICA

Carbossilazione di olefine con ossido di carbonio ed alcoli

Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXII - Maggio 1950 - pag. 201

M I L A N O
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA: **Carbossilazione di olefine con ossido di carbonio ed alcoli.**

Estendendo le loro precedenti esperienze sulla carbossilazione dell'acetilene e del pinene in presenza di cobalto metallico, gli AA. esaminano l'applicabilità di tale reazione a diverse classi di composti olefinici. Confrontano da un punto di vista termodinamico le reazioni di carbossilazione e di carbonilazione. Mentre la prima risulta termodinamicamente più favorita, essa avviene in pratica con maggiore lentezza per il prevalere di fattori cinetici.

Mentre con alcoli superiori al metilico si notano rese piuttosto basse per le reazioni secondarie che accompagnano la reazione principale, si sono invece riscontrate nella reazione delle olefine con CO e metanolo rese assai elevate negli esteri metilici di acidi aventi un atomo di carbonio in più dell'olefina di partenza.

1) Introduzione.

Come reazioni di carbossilazione consideriamo qui non soltanto l'introduzione, in un composto organico, del gruppo —COOH caratteristico degli acidi, ma anche, in senso lato, l'introduzione dei gruppi —COOR che derivano dal carbossile.

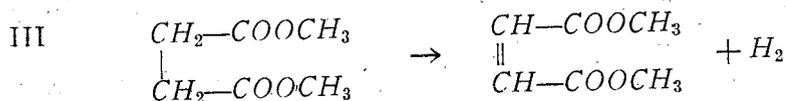
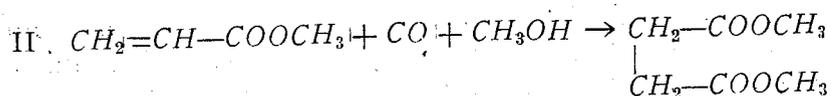
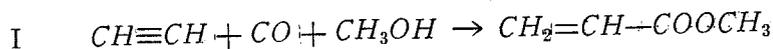
Il metodo di carbossilazione da noi studiato, che si effettua per addizione di CO ed acqua o alcoli a composti olefinici e acetilenici, presenta molte analogie ed anzi, secondo REPPE (1), non rappresenta che un caso particolare di una reazione più generale, quella di carbonilazione, che consiste nell'addizione di CO e di un composto ad idrogeno mobile a derivati non saturi e che comprende quindi anche la sintesi delle aldeidi.

D'accordo con autori americani (2) noi preferiamo limitare la denominazione di reazione di carbonilazione

alla produzione sintetica di aldeidi e chetoni (ossosintesi), indicando come carbossilazione (carbossosintesi) quella che porta alla formazione diretta di acidi carbossilici e loro derivati, sebbene le condizioni di lavoro, l'uso di uno stesso reattivo, l'ossido di carbonio, ed i tipi di catalizzatore usati facciano prevedere strette analogie tra il chimismo dei due tipi di reazione.

Noi siamo stati indotti ad occuparci della reazione di carbossilazione incidentalmente: nello studio di alcune applicazioni dell'ossosintesi, argomento di cui ci stiamo occupando dal 1942 (3), avevamo osservato che il cobalto metallico, usato come catalizzatore nella reazione di carbonilazione, può esercitare, qualora si operi a temperature leggermente più alte, un'azione catalitica anche nella produzione di esteri da CO, alcoli ed olefine (4).

Successivamente abbiamo applicato lo stesso catalizzatore nella carbossilazione dell'acetilene (5), ed operando ad elevate pressioni parziali di ossido di carbonio ed a concentrazioni di acetilene più elevate di quelle adottate da REPPE, siamo riusciti ad ottenere, per via catalitica ed in un'unica operazione, l'acrilato di metile (I^o) (mentre REPPE aveva dovuto limitare la sintesi per via catalitica agli acrilati di alcoli più alti) e notevoli quantità di esteri dell'acido succinico e fumarico (II e III).



In seguito, attratti dalla semplicità di questa reazione di sintesi e dalla vastità delle sue possibili applicazioni per le olefine, abbiamo cercato di approfondire lo studio della carbossilazione nel senso di individuare le condizioni, nelle quali sia possibile estendere tale reazione in modo generale alla maggior parte dei composti olefinici per via puramente catalitica, con piccole quantità di catalizzatore.

Abbiamo inoltre svolto un notevole lavoro analitico

per l'identificazione dei prodotti della reazione allo scopo di conoscere ed eventualmente limitare le reazioni secondarie. Abbiamo tralasciato volutamente i metodi prevalentemente seguiti da REPPE (impiego di metallo-carbonili volatili come reattivi o catalizzatori, o impiego di catalizzatori contenenti acidi alogenidrici, alogenuri od alogeni) a causa degli inconvenienti pratici che tali metodi presentano. Fra di essi ricordiamo in primo luogo i pericoli di corrosione delle apparecchiature impiegate, qualora si usino acidi alogenidrici, alogenuri organici, od alogenuri metallici facilmente decomponibili, e le difficoltà e complicazioni del ricupero del catalizzatore o dei reattivi intermedi.

Riteniamo che la reazione di carbosilazione, qualora possa essere realizzata in modo semplice, a temperature relativamente basse e con rese elevate, debba presentare un notevole interesse pratico con l'impiego sia delle olefine largamente disponibili come sottoprodotti dell'industria petrolifera, sia dell'acetilene e dei suoi derivati, sia di composti naturali non saturi (esteri di acidi grassi, ecc.).

E' da tener presente che la produzione molto economica di ossido di carbonio ad alto titolo è oggi industrialmente risolta ed uno di noi (6) ha messo in marcia già nel 1950 in Svizzera quello che riteniamo sia il primo gassogeno industriale per la gassificazione a temperature relativamente basse del carbone con miscele di CO_2 ed O_2 .

2) Precedenti notizie sulla sintesi degli esteri da olefine.

Malgrado le sue analogie con l'ossosintesi, la sintesi degli esteri per via catalitica da olefine, ossido di carbonio ed alcoli è stata sinora relativamente poco studiata. Il primo fugace accenno a tale sintesi è relativamente di antica data, anteriore all'ossosintesi stessa. In un brevetto della DU PONT del 1931 (7) è descritto un processo operante in condizioni molto onerose, secondo il quale gli esteri verrebbero ottenuti con basse rese per reazione delle olefine con alcoli ed ossido di carbonio a temperature elevate (320°) e pressioni elevatissime (700 at) con l'impiego di cloruro ammonico co-

me catalizzatore. Come vedremo in seguito è verosimile che l'effettivo catalizzatore in tale reazione non sia stato il cloruro ammonico, ma gli alogenuri alchilici, gli alogenuri metallici ed i metallocarbonili formati a spese del cloruro ammonico e delle pareti metalliche dell'apparecchiatura impiegata.

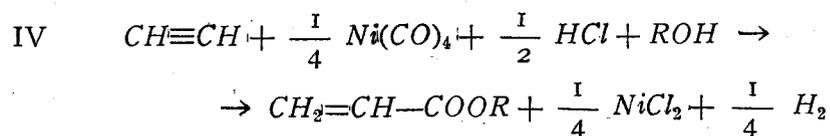
REPPE (8) ha realizzato tale reazione per via catalitica in modo completamente indipendente usando come catalizzatori metallocarbonili insieme ad alogeni od acidi alogenidrici, oppure alogenuri di metalli capaci di fornire metallocarbonili. Il nichel metallico ed il nichel carbonile usati da soli, sebbene siano stati impiegati con successo come catalizzatori nella sintesi di acidi liberi da olefine, ossido di carbonio ed acqua, non risultano invece attivi nel caso della sintesi diretta degli esteri.

Riassumiamo brevemente i risultati principali ottenuti da REPPE nelle sue ricerche, effettuate soltanto in scala di laboratorio, sulla carbosilazione di composti non saturi con ossido di carbonio ed alcoli. Da acetilene in presenza di alogenuri di Ni (9) a temperature di 130-180° e pressioni totali di 30 at REPPE ottenne per via catalitica gli esteri acrilici di alcoli superiori al metilico con rese raramente superiori al 50%; da olefine in presenza di ioduro di nichel (o di nichel metallico o suoi composti insieme ad iodio o suoi derivati) a 150-220° e a pressioni di 100-200 at di CO ottenne gli esteri di acidi alifatici con rese che solo nelle condizioni più favorevoli superano il 70% (10); da esteri di acidi non saturi in presenza di alogenuri metallici (in proporzione sino al 30% in peso rispetto agli esteri prodotti) a 200 at e 270° ottenne degli esteri di acidi dicarbossilici con rese che nel caso dell'undecilenato di metile hanno raggiunto in 16 ore il 73% (11). Risulterebbe inoltre che i metalli che possono formare dei carbonili non agiscono in generale, se usati da soli, come catalizzatori nella sintesi degli esteri, e che soltanto il cobalto, attivato con altri metalli, presenterebbe una certa attività catalitica, avendo fornito basse rese (sino al 20%) in esteri (12).

J. W. COPENHAVER e M. H. BIGELOW (13) in una loro bella rassegna sui progressi realizzati principalmente da REPPE nella chimica dell'acetilene e del CO con-

cludono testualmente in merito alla reazione di carbosilazione che « il problema catalitico non è stato ancora risolto soddisfacentemente » e che « a molte questioni si potrà rispondere solo dopo ulteriori ricerche » e che inoltre « il principale ostacolo ad un futuro sviluppo è insito nei molto difficili problemi delle corrosioni provenienti dall'impiego dei carbonili e alogenuri metallici ».

Infatti, anche nelle sintesi degli esteri in cui il $Ni(CO)_4$ viene impiegato in quantità stechiometriche rispetto ai prodotti non saturi è necessaria la presenza di acidi alogenidrici. Nel caso della sintesi (IV) degli acrilati da acetilene, nichel carbonile ed alcoli il problema non è preoccupante dato che la reazione



decorre molto facilmente a temperatura bassa (anche al di sotto di 45°) (9).

Nel caso invece delle olefine tale reazione decorre solo a temperature più alte e ad alte pressioni ossia in condizioni nelle quali i problemi delle corrosioni sono molto gravi.

Successivamente, oltre ai già citati lavori di G. NATT e collaboratori, ritroviamo nella letteratura un lavoro di DUPONT, PIGANOL e VIALLE (14), i quali ottennero, con l'impiego di cobalto Raney come catalizzatore, alcuni esteri a partire da olefine a 6-10 atomi di carbonio e diesteri a partire dall'undecilenato di metile per reazione con CO e alcoli, registrando in genere basse velocità di reazione.

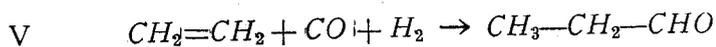
In relazione ai dati esposti nella letteratura appaiono interessanti i risultati delle nostre recenti ricerche dalle quali risulta che con il solo impiego di catalizzatori metallici (principalmente cobalto particolarmente attivato) e senza impiego di composti alogenati od alogeni, è possibile trasformare, per reazione con CO ed alcoli, i composti olefinici in esteri con alte rese di trasformazione rispetto alle olefine. I tempi di reazione sono ri-

sultati nella massima parte delle nostre prove ancora piuttosto lunghi, ma nostre più recenti ricerche sull'attivazione del cobalto ci hanno consentito di ridurli notevolmente.

3) Premesse termodinamiche e cinetiche.

Prima di affrontare lo studio sistematico di una nuova reazione chimica per determinare le condizioni nelle quali essa può decorrere con le rese migliori è sempre conveniente esaminarla dal punto di vista termodinamico.

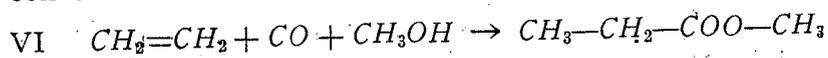
In un precedente lavoro (15) erano stati riportati i dati relativi alla variazione di energia libera nella sintesi dell'aldeide propionica a partire da etilene, ossido di carbonio e idrogeno:



Successivamente WENNER (16) in un suo studio sulle previsioni degli equilibri chimici, basandosi su valori più recenti delle variazioni di energia libera nelle reazioni di formazione del CO e dell'etilene dagli elementi e utilizzando, per il calcolo del ΔF°_T dell'aldeide propionica, un valore dell'entropia ricavato per correzione del corrispondente dato dell'alcool n-propilico, ha proposto la seguente formula:

$$\Delta F^{\circ}_T = -34\,787 + 58,1 T$$

dalla quale si hanno valori sensibilmente diversi da quelli citati nel nostro studio precedente. Abbiamo perciò ritenuto interessante ricalcolare le variazioni di energia libera per la reazione V e confrontarne i valori con quelli della reazione VI di carbossilazione dell'etilene con CO e metanolo:



In primo luogo abbiamo raccolto i dati più recenti riguardanti le variazioni di energia libera nelle reazioni di formazione dagli elementi dei reattivi e dei prodotti delle reazioni V e VI con i risultati che esponiamo:

Etilene: Abbiamo confrontato i dati che si ottengono dall'equazione di THACKER, FOLKINS e MILLER (17):

$$\Delta F^{\circ}_T = 17069 + 14,77 T \ln T - 0,007575 T^2 - \frac{116900}{T} - 83,04 T$$

con i valori seguenti di BRICKWEDDE, MOSKOW e ASTON (18)

T °K	F° cal/mol	T °K	F° cal/mol
298,16	16 290	900	26 350
300	16 320	1000	28 240
400	17 700	1100	30 150
500	19 260	1200	32 070
600	20 930	1300	34 000
700	22 680	1400	35 940
800	24 500	1500	37 890

constatando la soddisfacente applicabilità della formula nel campo che ci interessa.

Ossido di carbonio: Anche per il CO abbiamo rilevato l'accordo fra il valore ricavato dall'equazione:

$$\Delta F^{\circ}_T = -25 556 + 0,208 T \ln T + 0,000773 T^2 - \frac{105 400}{T} - 24,49 T$$

di THACKER, FOLKINS e MILLER (17) e il valore dato per 298,16 °K da ROSSINI (19).

Metanolo: Dalla formula:

$$\Delta F^{\circ}_T = -49 300 + 34,4 T$$

si ottengono nel campo di temperatura 0 ÷ 225° C valori che sono in buon accordo con i più recenti risultati di SMITH (20) che riportiamo qui sotto:

T °K	ΔF°_T cal/mol
298	-39 060
300	-39 000
400	-35 800
500	-32 160
600	-28 560
700	-24 840
800	-21 080
900	-17 230
1000	-13 380

Aldeide propionica: per l'aldeide propionica avevamo adottato nel precedente lavoro già citato (15) l'equazione:

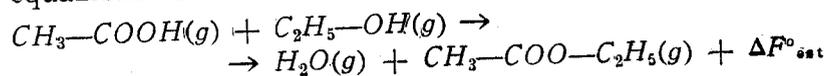
$$\Delta F^{\circ}_T = -44\ 110 + 23,38 T \ln T - 0,0122 T^2 - 85,4 T$$

Ora abbiamo confermato la soddisfacente applicabilità di tale equazione, nell'intervallo di temperatura che ci interessa, nel modo seguente: in un suo recente lavoro FRANKLIN (21) ha illustrato un metodo per il calcolo delle variazioni di energia libera nelle reazioni di formazione dagli elementi degli idrocarburi e di alcuni composti organici semplici, metodo basato sulla determinazione del contributo dei vari gruppi costituenti la molecola. Posteriormente al lavoro di FRANKLIN è comparso un lavoro di PITZER e WELTNER (21) relativo alla variazione di energia libera nella reazione di formazione dell'aldeide acetica dagli elementi:

T °K	ΔF° kcal/mol
0	-37,15
298,16	-31,77
400	-28,95
500	-25,97
600	-22,87
700	-19,69
800	-16,44
900	-13,14
1000	- 9,81

Questi valori ci hanno permesso di ricalcolare il contributo del gruppo aldeidico $-CHO$ alla variazione di energia libera nella reazione di formazione della propionaldeide dagli elementi ottenendo risultati in accordo con quelli dati dall'equazione precedente fra 0 e 225° C.

Propionato di metile: In mancanza di dati sulla variazione di energia libera nella reazione di formazione del propionato di metile dagli elementi abbiamo supposto di poter adottare, in base anche alle ipotesi del sopra citato lavoro di FRANKLIN, i corrispondenti valori per il suo isomero, l'acetato d'etile. Il ΔF°_T di quest'ultimo è stato calcolato utilizzando i dati relativi alla equazione di esterificazione in fase gassosa:



per la quale disponevamo dei valori di ΔF°_T per l'etanolo e l'acqua dal lavoro di BRICKWEDDE, MOSKOW e ASTON (18), dell'equazione $\Delta F^{\circ}_T = -105\,300 + 47,1 T$ per l'acido acetico dal libro di PARKS e HUFFMAN (23) e dell'equazione $\Delta F^{\circ}_T = -4175,6 + 2,88 T$ per la reazione di esterificazione in fase gassosa dal lavoro di KNOX e BURBRIDGE (24) che risulta in buon accordo con gli studi precedenti di ESSEX e CLARK (25) e di HALFORD e BRUNDAGE (26).

Con i valori sopra citati si sono ricavati i ΔF°_T per le reazioni V e VI che sono riportati nella tabella I unitamente ai valori delle costanti di equilibrio Kp per le due reazioni.

TABELLA I

ΔF°_T e Kp per le reazioni di carbonilazione (V) e carbossilazione (VI) sull'etilene fra 0° e 225° C

T °C	ΔF° (V) cal/mol.	ΔF° (VI) cal/mol.	Kp (V)	Kp (VI)
0	-16 310	-26 160	$1,15 \times 10^{13}$	$8,92 \times 10^{20}$
25	-14 460	-24 420	$4,05 \times 10^{10}$	$8,22 \times 10^{17}$
50	-12 660	-22 705	$3,70 \times 10^8$	$2,33 \times 10^{15}$
75	-10 840	-21 010	$6,46 \times 10^6$	$1,58 \times 10^{13}$
100	- 8 930	-19 280	$1,71 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{11}$
125	- 7 060	-17 620	$7,55 \times 10^3$	$4,78 \times 10^9$
150	- 5 220	-15 940	$4,99 \times 10^2$	$1,73 \times 10^8$
175	- 3 330	-14 255	42,2	$9,04 \times 10^6$
200	- 1 390	-12 455	4,39	$5,72 \times 10^5$
225	480	-10 730	0,615	$5,135 \times 10^4$

E' interessante notare come la diminuzione di energia libera sia maggiore nella sintesi degli esteri che nelle ossosintesi. Malgrado ciò la reazione nel primo caso risulta molto più difficile ad effettuarsi e richiede temperature più alte alle quali la costante d'equilibrio assume valori meno favorevoli.

Per l'ossosintesi la reazione decorre con velocità apprezzabile già a temperature inferiori ai 100° ed uno di noi (27) ha dimostrato come essa possa essere realizzata in pratica con buone rese in presenza di minime quantità di catalizzatori al cobalto, nel caso che si impieghino olefine ad alto peso molecolare, anche a pres-

sioni di CO inferiori alle 10 at. Nella sintesi degli esteri, invece, nostre prove sperimentali condotte a così basse pressioni hanno fornito rese estremamente basse, anche operando a temperature più alte (200°-250°), perchè al di sotto dei 100° la sintesi apparentemente non ha luogo.

Elevate rese nella sintesi degli esteri sono state da noi ottenute a temperature di 200° circa e pressioni di 200-400 at, però in genere con lunghi tempi di reazione. I fattori cinetici prevalgono quindi su quelli termodinamici.

Numerose prove sono state da noi eseguite sul cicloesene. Tale composto olefinico è stato preferito nello studio della reazione per il fatto che esso è facilmente preparabile allo stato puro e che per la sua struttura simmetrica non può fornire esteri di acidi isomeri e, a differenza delle olefine simmetriche non cicliche a più di due atomi di carbonio, non può isomerizzarsi per migrazione del doppio legame in olefine asimmetriche.

La costante di velocità di reazione, nell'ipotesi che essa raddoppi ogni 10-15°, risulta, alla stessa temperatura, come ordine di grandezza, da 100 a 1000 volte maggiore per l'ossosintesi che per la sintesi degli esteri. Infatti nelle nostre condizioni sperimentali una trasformazione del 90-100% del cicloesene ad esaidrobenzaldeide nell'ossosintesi a 150° e 200 at richiede un tempo minore di un'ora, mentre un'analoga trasformazione ad esaidrobenzoato di metile richiede 18 ore a temperatura di 200° e pressioni di 350-400 at, pur operando con una quantità di catalizzatore 10 volte maggiore.

La reazione fra crotonato di metile, ossido di carbonio ed alcool metilico con produzione dell'estere metilico dell'acido metilsuccinico avviene a 200° e 350 at in un tempo circa 20 volte maggiore della reazione fra crotonato di metile, ossido di carbonio e idrogeno con produzione di β -formilbutirrato di metile, eseguita a 150°, 300 at ed in presenza di quantità di catalizzatore assai inferiore (circa metà) (28).

Malgrado questa notevole lentezza della reazione, che

si mantiene invariata, sia per olefine di diverso peso molecolare, sia per composti ossigenati non saturi (oleato di metile e di butile, linoleato di metile, crotonato di metile e di butile, metacrilato di metile) e malgrado l'alta temperatura, la sintesi degli esteri fornisce delle rese, riferite all'olefina trasformata, che sono talvolta anche maggiori di quelle dell'ossosintesi. Tale constatazione ci induce a nutrire buone speranze sulle possibili applicazioni pratiche della sintesi diretta degli esteri effettuandola a temperature più alte dell'ossosintesi, alle quali le velocità di reazione risultano aumentate. Le migliori rese sono dovute al fatto che gli esteri sono composti assai più stabili delle aldeidi che si formano nell'ossosintesi.

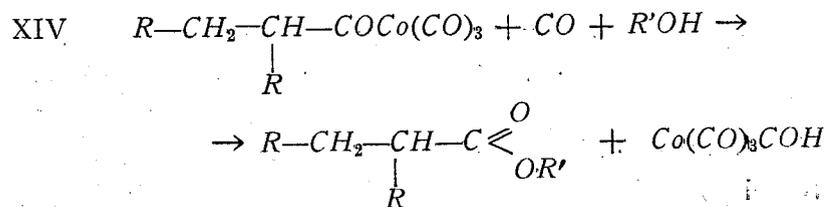
4) Meccanismo della reazione.

La discussione delle ipotesi sul meccanismo della reazione di carbosilazione precedentemente proposto da altri autori, e su quello che noi stessi proponiamo viene svolta dettagliatamente in un nostro lavoro in corso di pubblicazione sulla *Gazzetta Chimica Italiana*, nel quale è pure descritta dettagliatamente la parte sperimentale relativa all'identificazione dei prodotti di reazione.

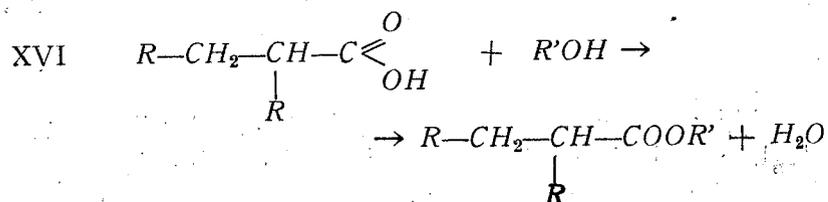
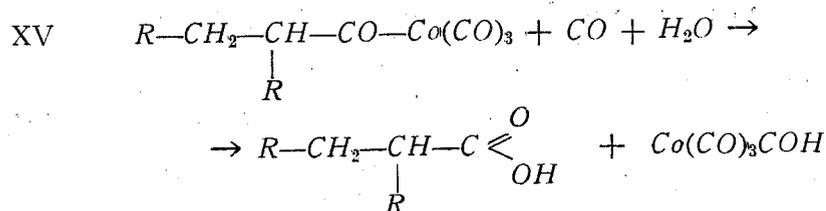
Riassumiamo qui soltanto i risultati più salienti che ci hanno indotto a proporre un nuovo meccanismo per la sintesi degli esteri in presenza di catalizzatori al cobalto metallico.

In un precedente lavoro (15) sulla sintesi di aldeidi da olefine CO e H_2 in presenza di cobalto metallico, avevamo supposto, in base a misure cinetiche e di assorbimento attivato di CO e H_2 su cobalto metallico, che la formazione delle aldeidi fosse catalizzata dall'idrocarbonile di cobalto sia, in accordo con le vedute di RÖHLEN e di ADKINS e KRSEK, come composto disciolto nel liquido di reazione, sia come prodotto di adsorbimento attivato alla superficie del catalizzatore.

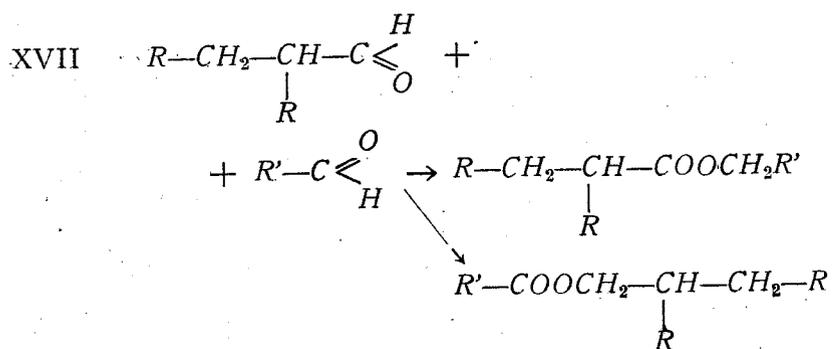
Basandoci sulla natura dell'idrocarbonile di cobalto, che, come è noto (2), si comporta come acido forte, abbiamo supposto che esso si addiziona ai legami non saturi in maniera analoga ad esempio all'acido clori-



b) Reazione del composto intermedio, con H_2O ed esterificazione dell'acido formatosi con l'alcool, presente



c) Limitatamente ai casi in cui sia presente o si formi idrogeno durante la reazione, si può supporre una formazione primaria di aldeide per reazione del composto intermedio con idrogeno secondo lo schema (X); l'aldeide può condensarsi poi con un'altra molecola di un composto carbonilico per dar luogo ad esteri secondo lo schema proposto da TISCHTSCHENKO (31)



Probabilmente il meccanismo è in relazione con la reattività del composto ad idrogeno mobile; noi rite-

niamo che tale reattività diminuisca nel seguente ordine: H_2 , H_2O , CH_3OH $C_nH_{2n+1}OH$. Infatti effettuando la carbossilazione in presenza di miscele di alcoli metilico e butilico, anche in presenza di un eccesso di quest'ultimo, prevale la formazione dell'estere metilico. Inoltre, operando a bassa temperatura in presenza di alcoli ed idrogeno, si ha soltanto la reazione di carbossilazione con H_2 e CO , con formazione di aldeidi.

Nel caso che la reazione di carbossilazione venga effettuata con alcoli superiori, ad es. butilico, si ha una formazione di notevoli quantità di prodotti secondari tra i quali si rileva la formazione di aldeide butirrica. Nella reazione tra cicloesene, alcole butilico e CO si ha inoltre formazione di aldeide esaidrobenzoica, che riteniamo provenga dalla reazione di carbossilazione del cicloesene con CO e con l'idrogeno proveniente dalla deidrogenazione dell'alcole butilico ad aldeide butirrica. Si rilevano inoltre come prodotti secondari della sintesi dell'esaidrobenzoato di butile, l'esaidrobenzoato di esaidrobenzile ed il butirrato di esaidrobenzile che fanno pensare che la carbossilazione possa avvenire anche attraverso reazioni di condensazioni delle aldeidi secondo il meccanismo (C).

Nel caso invece della carbossilazione del cicloesene con CO e metanolo si hanno alte rese in esaidrobenzoato di metile (sino all'86% rispetto all'olefina ed all'82% rispetto al metanolo). Come prodotti secondari si ha in tal caso un poco di acqua e di etere metilico e ciò può far pensare che tale acqua agisca da reattivo ad idrogeno mobile secondo il meccanismo (b). Nel caso invece che sia il metanolo ad agire direttamente come reattivo ad idrogeno mobile secondo il meccanismo (a), la formazione di etere metilico avrebbe soltanto la funzione di fornire l'acqua necessaria per la formazione dell'idrocarbonile di cobalto.

Tale meccanismo della sintesi degli esteri è a nostro avviso più verosimile di quello proposto da REPPE (1), già criticato da altri autori (14) e che non rende conto, fra l'altro, della diversa attività catalitica del nichel e del cobalto nella sintesi degli esteri, e di quello proposto da DUPONT, FIGANIOL e VIALLE (14), che si basa

su composti metalloorganici difficilmente compatibili con la struttura del carbonile di cobalto.

CARBOSSILAZIONE CON METANOLO E CON ALCOLI SUPERIORI.

Rimandiamo al lavoro in corso di stampa sulla *Gazzetta Chimica Italiana* la descrizione dettagliata della identificazione dei prodotti della reazione e ci limitiamo a riportare qui alcuni dati di maggiore interesse.

Nella carbossilazione con metanolo del cicloesene noi abbiamo ottenuto, a 200-220° e pressioni di CO di 200 at, rese in esaidrobenzoato di metile che variano tra 76 e 86% rispetto alle olefine.

Riportiamo i risultati di 6 prove condotte in condizioni identiche per dimostrare il grado di riproducibilità delle prove stesse:

N. successivo delle prove	% cicloesene reagito	% estere rispetto al cicloesene reagito	% estere rispetto al metanolo reagito
1	85	76,2	83
2	81,2	78,6	55,3
3	66,7	86,4	82,3
4	80,0	82	65,8
5	88,6	85	73,9
6	90	84	64

Meno costanti sono le rese rispetto al metanolo per la maggiore o minore formazione di etere metilico.

Molto più complessa appare la carbossilazione con alcole butilico normale e con altri alcoli primari e secondari e ciò fa ritenere, in base al meccanismo precedentemente discusso, che in tale caso per la bassa reattività degli alcoli superiori la reazione di carbonilazione preceda quella di carbossilazione, e che l'idrogeno occorrente provenga da deidrogenazione dell'alcole butilico a butirraldeide.

Le rese in esaidrobenzoato di butile risultano basse particolarmente quando non si opera in presenza di un forte eccesso di alcole butilico. Riportiamo ad es. i risultati ottenuti dalla distillazione ed analisi dei prodotti della reazione fra cicloesene, butanolo e CO im-

piegando un leggero eccesso dell'alcool, riferiti a 100 parti di esso:

Pressione mm Hg	Intervallo temperatura di distillaz.	% in peso	n_D^{20}	Componenti principali
750	61-82°	11,2	—	Butirraldeide - Azeotropica cicloesene-alcole butilico-acqua
750	110-118°	12,0	1,4004	Alcole butilico
12	52-63°	4,4	1,4211	Aldeide esaidrobenzoica - Butirrato di butile
12	64-90°	8,1	1,4470	Alcole esaidrobenzilico
4	88-98°	26,9	1,4457	Butirrato di esaidrobenzile - Esaidrobenzoato di butile
5	121-150°	25,0	1,4708	Esaidrobenzoato di esaidrobenzile
Residuo		5,0		
Perdite		7,5		

5) Applicabilità della sintesi degli esteri.

Per rendersi conto se la reazione di carbossilazione è una reazione del tutto generale per i composti organici non saturi oppure limitata a certe classi di derivati olefinici, abbiamo effettuato una serie di prove puramente orientative su diversi composti contenenti nella molecola uno o più doppi legami e vari gruppi caratteristici.

Riassumiamo qui brevemente i risultati ottenuti nelle numerose prove di sintesi di esteri da noi eseguite, suddividendole in base al tipo di composti non saturi impiegati.

a) Olefine.

Numerose prove vennero eseguite impiegando l'esadecene, l'ottadecene ed il cicloesene; con l'esadecene e l'ottadecene vennero eseguite prove a pressioni diverse, ma in pratica, a differenza di quanto accade nella reazione di ossosintesi, si ebbero buone rese di trasformazione soltanto a pressioni superiori alle 150 at.

La reazione fra cicloesene, alcool metilico e CO avviene, sebbene lentamente, a temperature di $200-220^\circ$ e pressioni fra 200 e 400 at. Le rese ottenute in esaidrobenzoato di metile risultano comprese tra 76 e 86%; scarse sono le quantità di prodotti secondari presenti fra cui, oltre all'acqua, è stata identificata l'esaidrobenzaldeide.

In un precedente lavoro (4) avevamo già brevemente riferito sulla carbossilazione del pinene. Pensiamo quindi che tale reazione avvenga in modo generale per gli idrocarburi olefinici ciclici o aciclici.

b) *Olefine alogenate.*

Vennero eseguite prove orientative sul dicloroetilene simmetrico e sul bromuro di allile; mentre nel caso del bromuro di allile si ebbe la totale decomposizione del prodotto impiegato, nel caso del dicloroetilene simmetrico si ottennero, sebbene con rese molto basse, prodotti saponificabili che riteniamo esteri alogenati, ma che non abbiamo finora studiato nella loro struttura.

Ricordiamo sempre a proposito di reazioni con tali prodotti che nel caso della carbonilazione a causa della presenza di idrogeno non si ha formazione di aldeide; ma solo decomposizione dell'olefina alogenata con formazione di HCl nonostante si operi a temperature più basse.

c) *Aldeidi ed acetali non saturi.*

Prove orientative sull'aldeide crotonica e sul suo dimetilacetale non diedero risultati soddisfacenti; non venne notato alcun assorbimento di ossido di carbonio ed i prodotti impiegati vennero estratti sotto forma di polimeri. Ricordiamo che l'aldeide crotonica non reagisce nemmeno con CO e H_2 , mentre i suoi acetali dimetilico e dibutilico reagiscono assai rapidamente.

d) *Esteri di acidi carbossilici non saturi.*

Come materiali di partenza vennero usati l'oleato di metile, miscele di linoleato ed oleato, olio d'oliva, olio di vinaccioli, metacrilato di metile, crotonati di metile e di butile. Le prove risultarono nel loro complesso positive, ma i prodotti di reazione, nel caso degli esteri

oleici e linoleici, non vennero ulteriormente esaminati data la loro complessità. E' noto infatti che il cobalto a temperature di 180-220° può provocare l'isomerizzazione dei prodotti di partenza con spostamento della posizione del doppio legame lungo la catena (32), cosicchè il numero dei diesteri isomeri teoricamente prevedibili è assai elevato. L'andamento positivo della reazione venne dedotto, oltre che dall'assorbimento del CO, dalla diminuzione del numero di iodio e dall'aumento del numero di saponificazione dei prodotti impiegati. Si è potuto constatare in tal modo che entrambi i doppi legami contenuti nella molecola dell'acido linoleico possono reagire.

Mentre i prodotti derivati dalla carbossilazione del metacrilato di metile non sono ancora stati esaminati, sono stati invece più accuratamente analizzati i prodotti di carbossilazione dei crotonati di metile e di butile. In tali casi si è potuto isolare per saponificazione l'acido metilsuccinico e si sono identificati gli esteri metilico e butilico dell'acido β -formilbutirrico presenti però in piccole quantità.

Conclusioni.

Tra le numerose sintesi che i lavori di REPPE e di ROEHLER hanno preconizzato con l'impiego di ossido di carbonio, riteniamo che in particolare quelle effettuate per via catalitica (senza impiego di carbonili metallici come reattivi) siano destinati ad importanti applicazioni pratiche.

Il presente lavoro è stato limitato ad uno dei numerosi campi di applicazione, quello meno studiato della sintesi diretta degli esteri, che aveva incontrato difficoltà soprattutto per le basse velocità di reazione. Con l'impiego di catalizzatori solidi, contenenti cobalto in presenza di speciali promotori, con i quali siamo già riusciti a ridurre a meno di 1/3 il tempo di reazione, anche tale sintesi può entrare, come quella delle aldeidi e degli alcoli, nel dominio dell'industria chimica.

Riteniamo che le alte rese che fornisce in generale la reazione con alcole metilico potranno consentire di produrre in un'unica fase da propileni, butileni, amileni ecc. gli esteri metilici di acidi butirrici, valeriani-

ci, capronici che potrebbero sostituire in molti casi i più costosi esteri isomeri degli alcoli etilico e butilico.

Gli esteri bibasici ottenibili da acidi monobasici possono interessare il campo, in continua evoluzione, dei plastificanti.

Inoltre dallo studio sistematico che abbiamo in corso ci ripromettiamo di raccogliere ulteriori dati sul meccanismo delle catalisi, che potranno interessare anche lo studio di tutte quelle sintesi nelle quali partecipa l'ossido di carbonio e catalizzatori del gruppo del ferro, quale la stessa ossosintesi e quale un'altra sintesi interessantissima, quella dell'acido acetico da ossido di carbonio e metanolo.

Il nostro paese, che in passato si era già brillantemente affermato in altre sintesi ad alta pressione, dispone dell'attrezzatura tecnica e speriamo che presto possa disporre anche delle materie prime provenienti dal cracking del petrolio per affrontare con successo il vasto campo delle sintesi di aldeidi, alcoli, acidi, esteri da olefine ed ossido di carbonio.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico - Centro Studi di Chimica Industriale del C.N.R., Milano, 10 marzo 1950.

G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA

BIBLIOGRAFIA

- (1) REPPE J. W.: «Acetylene Chemistry», pag. 169, Ch. A. Mayer - New York 1949.
- (2) COPENHAVER J. e BIGELOW M. H.: «Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry», pag. 247, Reinhold Pub. Corp. New York 1949.
- (3) NATTA G., *La Chimica e l'Industria* 24, 389-93 (1942).
- (4) NATTA G. e PINO P., *La Chimica e l'Industria* 31, 109-11 (1949).
- (5) NATTA G. e PINO P., *La Chimica e l'Industria* 31, 245-48 (1949).
- (6) NATTA G., Vedi nota 3.
- (7) DU PONT DE NEMOURS AND Co., *Brev. Am.* 1.979.717 del 31.12.1931: *Chem. Zentr.* 1935 I, 2086.
- (8) Vedi nota 1, pag. 166 e segg.
- (9) *BIOS Final Report* N. 358; *BIOS Final Report* N. 1881; *FIAT Final Report* N. 933.
- (10) Vedi nota 2, pag. 272-73.
- (11) Vedi nota 2, pag. 270.

- (12) Vedi nota 2, pag. 272.
- (13) Vedi nota 2, pag. 247.
- (14) DUPONT G., PIGANIOL P. e VIALLE J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 529-32.
- (15) NATTA G., PINO P. e BEATI E., *La Chimica e l'Industria* 31, III-13 (1949).
- (16) WENNER R. R., *Chem. Eng. Progress* 45, 194-207 (1949).
- (17) THACKER C. M., FOLKINS H. O. e MILLER E. L., *Ind. Eng. Chem.* 33, 584-90 (1941).
- (18) BRICKWEDDE F. G., MOSKOW M. e ASTON J. G., *J. Res. Natl. Bur. Standards (Research Pap. N. 1747)* 37, 269 (1946).
- (19) ROSSINI F. D., *J. Res. Natl. Bur. Standards (Research Pap. N. 1192)* 22, 407-14 (1939).
- (20) SMITH, *Chem. Eng. Progress* 44, 522 (1948).
- (21) FRANKLIN J. L., *Ind. Eng. Chem.* 41, 1070-76 (1949).
- (22) PITZER K. S. e WELTNER W. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2844 (1949).
- (23) PARKS G. S. e HUFFMAN H. M.: «The free energies of some organic compounds», pag. 144.
- (24) KNOX W. J. Jr. e BURBRIDGE T. N., *J. Am. Chem. Soc.* 65, 999-1001 (1943).
- (25) ENEX H. e CLARK J. D., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1290-1306 (1932).
- (26) HALFORD J. O. e BRUNDAGE D., *J. Am. Chem. Soc.* 64, 36-40 (1942).
- (27) NATTA G. e BEATI E., *Brev. It.* 412.338 del 8.8.1945 (27. 11.1945).
- (28) Lavori non ancora pubblicati.
- (29) Vedi nota 2, pag. 289.
- (30) HIEBER W., SCHULTEN H. e MARIN R., *Z. anorg. Chem.* 240, 264 (1939).
- (31) TISCHTSCHENKO W., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 38, 355-418 (1906); *Chem. Zentr.* 1906 II, 1309; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 38, 482-539 (1906); *Chem. Zentr.* 1906 II, 1552.
- (32) Cf. il lavoro di ASINGER F., *Ber.* 75, 1247-59 (1942), citato anche da: KEULEMANS A. J., KWANTES A. e BAVEL Th. VAN, *Rec. trav. chim.* 67, 298-308 (1948).