

81
185

G. NATTA, P. PINO E E. MANTICA

Sintesi di esteri per reazione tra olefine
ossido di carbonio ed alcoli

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 80

R O M A 1 9 5 0

73. G. NATTA, P. PINO e E. MANTICA. — Sintesi di esteri per reazione tra olefine ossido di carbonio ed alcoli.

In un lavoro in corso di pubblicazione su «La Chimica e l'Industria» abbiamo sviluppato lo studio termodinamico e cinetico ed abbiamo inoltre svolto alcune considerazioni di carattere applicativo, sulla reazione di sintesi degli esteri da olefine CO ed alcoli (carbossilazione delle olefine) confrontandola con la reazione di sintesi delle aldeidi da olefine CO ed H₂ (carbonilazione od ossosintesi).

Rimandiamo a tale studio per la parte bibliografica relativa ai lavori precedenti in tale campo, che sono piuttosto limitati e che sono stati prevalentemente condotti da Reppe; questi ha eseguito la reazione di carbossilazione con l'impiego di catalizzatori costituiti nella massima parte dei casi da metallo carbonili, per lo più in presenza di alogeni o di acidi alogenidrici, oppure da alogenuri di metalli capaci di fornire metallo carbonili.

Le nostre ricerche, che sono l'estensione alle olefine di nostri precedenti lavori ⁽¹⁾ sulla sintesi degli acrilati e degli esteri di acidi bibasici (succinico e fumarico) per carbossilazione dell'acetilene, sono state invece condotte con l'impiego di catalizzatori costituiti da cobalto metallico attivato per la presenza di piccole quantità di promotori pure metallici operando in assenza di alogenuri e di loro composti.

In tali condizioni si sono evitati gli inconvenienti delle corrosioni alle apparecchiature metalliche che altrimenti rappresenterebbero delle limitazioni alla applicabilità di tale sintesi dovendosi operare a temperature di 210-220° e pressioni di centinaia di atmosfere.

Come è stato descritto nel nostro precedente lavoro la reazione di carbossilazione da noi studiata si deve considerare come una reazione del tutto generale per gli idrocarburi olefinici sia ciclici che aciclici e per alcuni composti olefinici, quali gli esteri di acidi non saturi, mentre è più difficilmente applicabile alle aldeidi non sature per la loro facile polimerizzabilità, ed ai composti alogenati. Tale reazione, analogamente all'ossosintesi, non avviene invece per i composti tipicamente aromatici.

Nella presente nota sviluppiamo la parte relativa allo studio del meccanismo della reazione e la parte sperimentale.

MECCANISMO DELLA REAZIONE DI CARBOSSILAZIONE

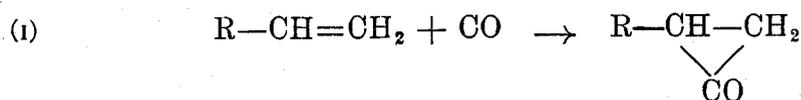
a) *Meccanismi precedentemente proposti.* — Reppe ⁽²⁻³⁾ suppose che la reazione di carbossilazione avvenisse con un meccanismo analogo a

⁽¹⁾ G. NATTA e P. PINO, *Chimica Industria*, 31, 245-48 (1949).

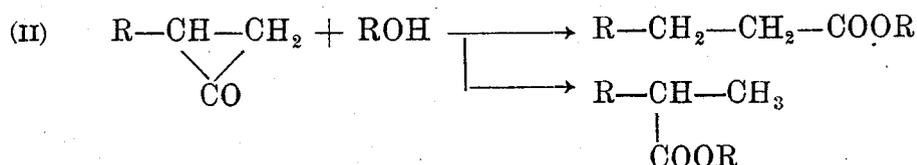
⁽²⁾ J. W. REPPE, *Acetylene Chemistry*, Ch. Meyer, New York, pag. 154, 163 e segg. (1949).

⁽³⁾ J. COPENHAVER e M. H. BIGELOW, *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*, Reinhold Pub. Corp., New York, pagg. 249, 266 (1949).

quello della carbonilazione, attraverso la formazione intermedia di un derivato del ciclopropanone (o del ciclopropenone se si parte da composti acetilenici) (I):



che con H_2 darebbe luogo alla formazione di aldeidi, con acqua a quella di acidi, con alcoli a quella di esteri, ecc. (II):



Dupont Piganiol e Vialle (4) in un loro recente lavoro criticarono fondatamente tale meccanismo basandosi in primo luogo sulla reversibilità della reazione di ossosintesi che già era stata intravista dallo stesso Reppe (5) e che mal s'accorda con il comportamento dei composti contenenti cicli a tre atomi di carbonio: essi osservarono inoltre che, secondo tale meccanismo, la sintesi del derivato ciclopropanonico dovrebbe aver luogo anche in assenza del reattivo ad idrogeno mobile mentre in nessun caso se ne è potuta rilevare la presenza. Pertanto essi proposero un meccanismo secondo il quale i metallo-carbonili formerebbero dei composti intermedi con i reattivi ad idrogeno mobile; questi ultimi reagirebbero poi con l'olefina dando luogo ad un nuovo composto intermedio in cui un atomo di carbonio dell'olefina è legato direttamente con l'atomo centrale del metallo-carbonile. Quest'ipotesi, che risulta piuttosto artificiosa perchè si basa su composti intermedi del cobalto carbonile con i composti ad idrogeno mobile, la cui formazione appare poco probabile, spiegherebbe la diversa velocità di reazione a partire da diversi composti ad idrogeno mobile; essa non dà però ragione ad esempio del diverso comportamento del Ni e del Co nella sintesi degli esteri.

In particolare per l'ossosintesi in presenza di catalizzatori a base di cobalto metallico, Roehlen (6) e Adkins e Krsek (7) proposero altri meccanismi basati sulla formazione, come composto intermedio, del cobalto idrocarbonile $[Co(CO)_3COH]$, spiegarono il meccanismo di rigenerazione dell'idrocarbonile durante la reazione, ma non formularono ipotesi sul meccanismo di reazione dell'idrocarbonile con i legami non saturi. In-

(4) G. DUPONT, P. FIGANIOLE e J. VIALLE, Bull. soc. chim., pag. 529 (1948).

(5) BIOS, Final Report, n. 355, pag. 8; vedi pure MAILHE, Bull. soc. chim. [4], 5. 815 (1909).

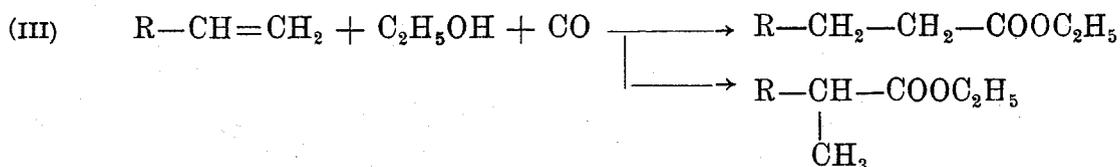
(6) FIAT Final Report, n. 1000, pagg. 26 e segg.

(7) H. ADKINS e G. KRSEK, J. Am. Chem. Soc., 70, 383 (1948).

fine due di noi ⁽⁸⁾, in base a misure cinetiche, dimostrarono che la reazione con l'ossido di carbonio precede quella con il composto ad idrogeno mobile in contrasto quindi all'ipotesi di Dupont e collaboratori. Misure di assorbimento del CO e delle olefine sul cobalto metallico misero pure in evidenza come, oltre al cobalto idrocarbonile, anche i prodotti di adsorbimento attivato sul cobalto possano esercitare un'influenza sul processo catalitico, in particolare quando si operi a pressioni molto basse, inferiori alle 10 atm. di CO.

b) *Esame dei prodotti ottenuti nella sintesi degli esteri.* — Prima di approfondire lo studio del meccanismo della carbossilazione, è interessante considerare i diversi prodotti della reazione stessa, perchè essi possono darci delle indicazioni sulla natura dei composti intermedi. A tale proposito riteniamo importante sottolineare sin d'ora che in base ai risultati delle nostre ricerche la reazione con alcool metilico decorre nelle nostre condizioni di lavoro quasi senza reazioni secondarie, mentre con un alcool più elevato, per es. il butilico, la reazione appare molto più complessa.

Reppe ⁽⁹⁾ considera accanto alla reazione principale:



le seguenti reazioni secondarie nel caso della sintesi di esteri etilici da olefine, CO ed etanolo con catalizzatori al nichel:

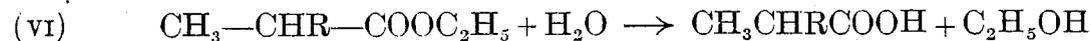
A) Sintesi dell'acido propionico per somma del CO all'alcool invece che all'olefina:



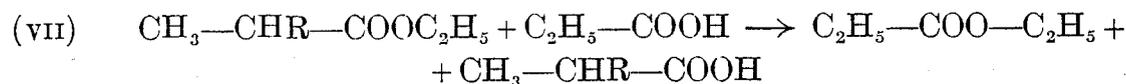
B) Esterificazione dell'acido così formato con l'alcool:



C) Saponificazione degli esteri ottenuti dalla reazione principale (III) per reazione con acqua prodotta dalla (v):



D) Interesterificazione degli esteri prodotti secondo la (III) con l'acido formato dalla (iv):



⁽⁸⁾ G. NATTA, P. PINO e E. BEATI, *Chimica Industria*, 31, 111 (1949).

⁽⁹⁾ Come ⁽³⁾, pag. 273.

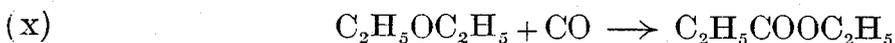
E) Sintesi di acidi liberi da olefine CO e H₂O:



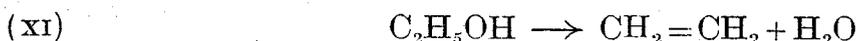
F) Produzione di etere:



G) Sintesi di propionato d'etile dall'etere per reazione con CO:



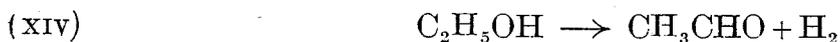
H) Produzione di etilene dall'alcool:



I) Sintesi di acido propionico o di propionato d'etile per carbossilazione dell'etilene:



L) Produzione di acetaldeide per deidrogenazione dell'alcool:



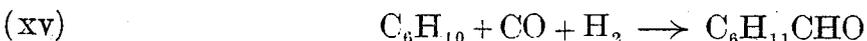
I risultati da noi ottenuti nelle prove di carbossilazione del cicloesene e di altri composti olefinici in presenza di alcool metilico ed alcool butilico ci hanno mostrato che nelle nostre condizioni di lavoro, a 150-220°, 200-400 atm. e con catalizzatori al cobalto metallico, le reazioni che hanno luogo sono alquanto diverse.

Nel caso che appare più complesso per la varietà dei prodotti ottenuti, quello della carbossilazione del cicloesene in presenza di un piccolissimo eccesso di alcool butilico, abbiamo identificato i seguenti composti che elenchiamo in ordine di temperatura di ebollizione crescente:

-- l'aldeide butirrica proveniente dalla deidrogenazione dell'alcool butilico secondo una reazione analoga alla (xiv) trovata da Reppe.

— l'acqua.

— l'aldeide esaidrobenzoica proveniente dalla reazione di ossosintesi sul cicloesene che utilizza l'idrogeno prodotto nella reazione di deidrogenazione (xiv):

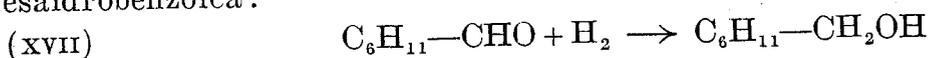


— il butirrato di butile che pensiamo possa provenire da una reazione di condensazione dell'aldeide butirrica del tipo di quelle studiate da Tischtschenko⁽¹⁰⁾:

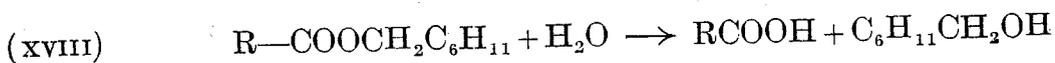


⁽¹⁰⁾ W. J. TISCHTSCHENKO, J. Russ. Phys. - Chem Soc., 38, 355 (1906); Chem. Zentr., 77, II, 1309 (1906); id., 38, 482 (1906); Chem. Zentr., 77, II, 1552 (1906).

— l'alcool esaidrobenzilico proveniente dall'idrogenazione dell'aldeide esaidrobenzoica:



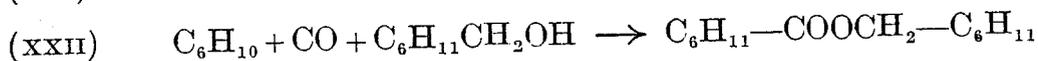
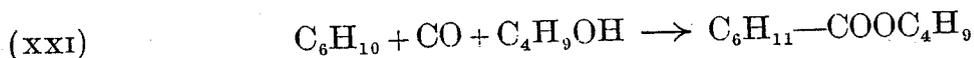
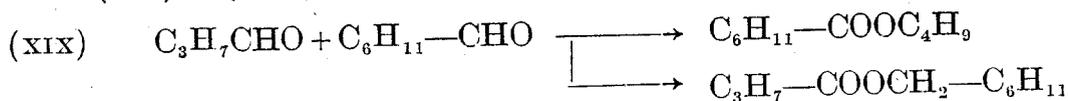
o dalla saponificazione degli esteri esaidrobenzilici presenti (xviii) secondo una reazione analoga alla (vi):



dove R può essere il radicale C_3H_7 - oppure C_6H_{11} -.

— il butirrato di esaidrobenzile (xix), l'esaidrobenzoato di butile (xix) e l'esaidrobenzoato di esaidrobenzile (xx) formati per reazioni del medesimo tipo della (xvi) da una molecola di aldeide butirrica ed una di aldeide esaidrobenzoica o da due molecole di aldeide esaidrobenzoica.

Per l'esaidrobenzoato di butile e per l'esaidrobenzoato di esaidrobenzile la sintesi potrebbe aver luogo anche per reazione diretta dell'alcool butilico o dell'alcool esaidrobenzilico con cicloesene e CO secondo le reazioni (xxi) e (xxii).



Tali prodotti unitamente a poco cicloesene ed alcool butilico non reagiti formano più del 90% della miscela ottenuta. Le ricerche sulle quantità relative di essi sono ancora in corso e per ora possiamo soltanto comunicare in modo approssimato che la quantità di esaidrobenzoato di esaidrobenzile è circa uguale alla somma del butirrato di esaidrobenzile e dell'esaidrobenzoato di butile, mentre le quantità di aldeide esaidrobenzoica e di alcool esaidrobenzilico sono dell'ordine di 1/20 di quelle degli esteri.

Molto meno complessa risulta la carbossilazione del cicloesene in presenza di un eccesso di alcool metilico; in questo caso infatti la maggior parte dei prodotti di reazione è composta da esaidrobenzoato di metile e come prodotti secondari identificati si hanno piccole quantità di dimetiletere, di acqua, formatasi per disidratazione dell'alcole metilico, e di esaidrobenzaldeide prodotta secondo la (xv). L'acqua in tracce si ritrova sempre, anche eseguendo la reazione con reattivi sicuramente anidri e in assenza di idrogeno. In altre carbossilazioni con alcool metilico (per esempio partendo da oleato di metile) si è ritrovato come prodotto secondario in quantità anche notevoli l'acetato di metile, la cui formazione

si può attribuire alla reazione con ossido di carbonio del dimetiletere, formatosi in un primo tempo, secondo lo schema (xxiii):



Noi riteniamo che l'acido acetico non provenga dalla sintesi diretta da CO e metanolo, poichè questa non avviene, secondo nostre esperienze, al di sotto di 250° ed in assenza di alogeni o alogenuri. La reazione (xxiii) presenta strette analogie con la sintesi del δ -valerolattone da tetraidrofurano che, come è noto ⁽¹¹⁾, avviene a temperature fra 140 e 200° in presenza di cobalto, ma non di nichel metallico, anche senza l'aggiunta di alogeni e alogenuri: ciò farebbe pensare ad una particolare sensibilità del legame etero in presenza di catalizzatori al cobalto.

La carbossilazione dell'acetilene ⁽¹⁾ in presenza di alcool metilico avviene, a differenza della carbossilazione dei composti olefinici, con grande rapidità già a temperature di 150° ed a pressioni totali di 300 atm. con catalizzatori al cobalto in assenza di alogeni od alogenuri. E' questo l'unico caso fra le carbossilazioni da noi eseguite in cui finora non si siano ritrovati in quantità apprezzabili composti aldeidici ⁽¹²⁾.

c) *Possibili meccanismi di reazione.* — Nel considerare i possibili meccanismi della reazione di carbossilazione delle olefine in presenza di cobalto metallico, desideriamo innanzitutto sottolineare nuovamente che nelle nostre prove abbiamo sempre riscontrato la formazione di composti carbonilici.

La presenza di aldeidi, come prodotti secondari o intermedi, ci fa supporre che il meccanismo di reazione abbia almeno un primo stadio comune con quello dell'ossosintesi.

Come abbiamo già accennato precedentemente noi ammettiamo che la reazione di ossosintesi sia da collegare con la formazione di idrocarbonile di cobalto sia, in accordo con altri autori già citati, come composto definito, sia come prodotto di adsorbimento attivato sul catalizzatore solido. Per la sintesi dell'idrocarbonile di cobalto non è necessaria secondo Hieber la presenza di forti quantità di idrogeno ma è sufficiente ad esempio la presenza di piccole quantità di H₂O o di H₂S ⁽¹³⁾. La presenza dell'idrocarbonile ci pare perciò possibile anche nel caso della sintesi degli esteri in ambiente inizialmente anidro, poichè si può avere la formazione di acqua per disidratazione degli alcoli ad eteri o ad olefine, e di idrogeno per deidrogenazione degli alcoli ad aldeidi. Insistiamo a tale proposito sul fatto che sempre si ritrovano fra i prodotti di reazione piccole quan-

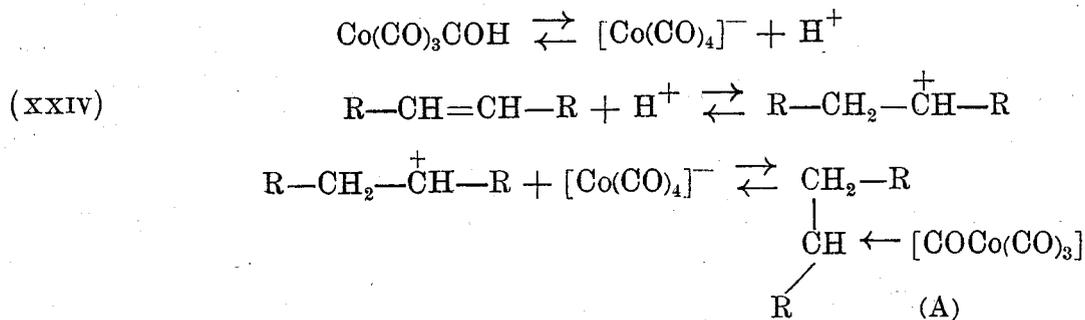
⁽¹¹⁾ Come ⁽³⁾, pag. 277.

⁽¹²⁾ Un'analoga osservazione è stata fatta da WRESCHKY nella carbossilazione dell'acetilene in presenza di catalizzatori al nichel (Bios Final Report, n. 1811, pag 14).

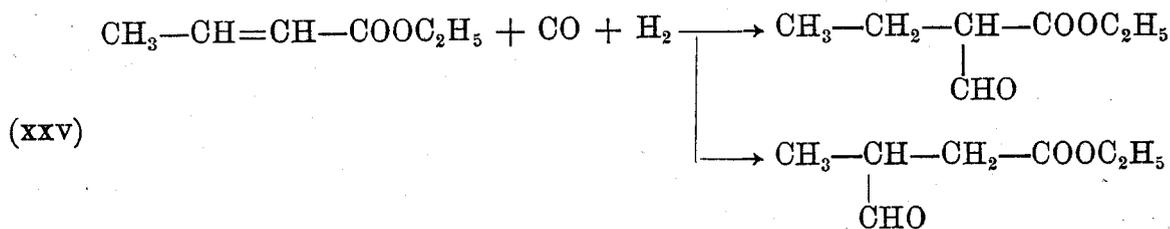
⁽¹³⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN e R. MARIN, Z. anorg. Chem., 240, 264 (1939).

tità di H_2O e, nel caso di alcoli superiori al metilico, le aldeidi o i chetoni provenienti dalla reazione di deidrogenazione.

Ammessa la formazione dell'idrocarbonile di cobalto che, come è noto, è un acido forte come il cloridrico, noi riteniamo che esso possa addizionarsi alle olefine in modo analogo a quanto avviene per gli acidi cloridrico e solforico, secondo lo schema (xxiv).



Questo schema può a nostro avviso trovare elementi a suo favore nel fatto che in nostre prove di ossosintesi sul crotonato di etile non si ottengono i due formilderivati prevedibili secondo lo schema (xxv) ma soltanto il β -formilbutirrato di etile:



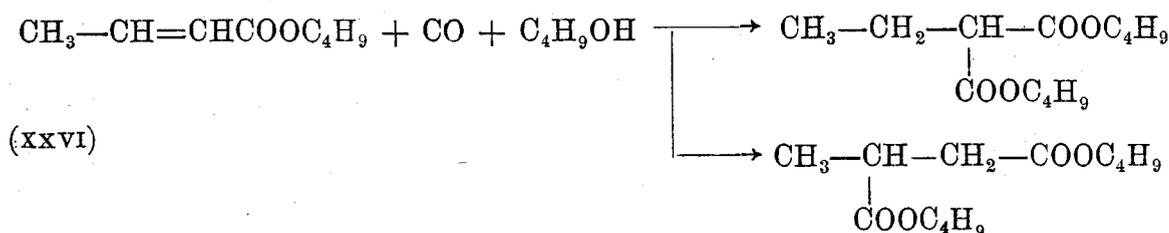
Infatti, sebbene in un primo tempo in numerose prove di ossosintesi sui diversi esteri dell'acido crotonico si fossero ottenute rese del 50% ⁽¹⁴⁾ in esteri dell'acido β -formil-butirrico monomero, mentre il rimanente 50% era formato da composti a più alta temperatura di ebollizione, si è potuto in seguito dimostrare che non si formano α -formilbutirrati o loro derivati. Dallo studio degli esteri β -formilbutirrici abbiamo osservato che tali esteri possono polimerizzare anche a temperatura ordinaria e assai rapidamente alla temperatura di reazione e riteniamo perciò che questa sia la causa delle rese non elevate in monomero ottenute nelle prime prove. Ciò è stato da noi confermato, eseguendo la reazione sul crotonato di etile in presenza di ortoformiato di etile ⁽¹⁵⁾ che blocca il gruppo aldeidico, dando luogo ad acetali assai più stabili ad alta temperatura, ed ottenendo in tali condizioni rese pressochè quantitative in dietil-acetate del β -formilbutirrato di etile.

(14) P. PINO, E. MANTICA e C. PALEARI, *Ann. Chimica*, 40, 237 (1950)

(15) Nostre ricerche non ancora pubblicate.

L'effetto orientante del gruppo carbossilico nella reazione di ossosintesi pare quindi identico a quello che si nota nella reazione di addizione di acidi forti, quali gli acidi alogenidrici che, come è noto ⁽¹⁶⁾, portano nel caso dell'acido crotonico ad acidi β -alogenobutirrici.

Anche nella carbossilazione del crotonato di butile abbiamo ottenuto con rese del 70-80% il metilsuccinato di butile. Pur essendo l'identificazione dei prodotti ancora in corso, riteniamo già sin d'ora di poter escludere la presenza di quantità apprezzabili di acido etilmalonico che potrebbe pure formarsi secondo lo schema (xxvi).



Il fatto che il gruppo carbossilico presente nel composto olefinico mostri un'analogia azione orientante nell'ossosintesi e nella carbossilazione può essere considerato una conferma dell'analogia dei meccanismi delle due reazioni e dell'attendibilità della nostra ipotesi.

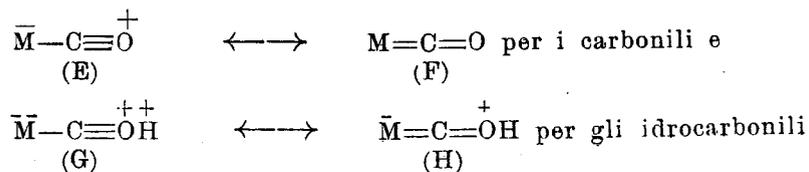
Sulla struttura e sulla stabilità del composto intermedio (A) è difficile potersi pronunciare data la scarsità delle conoscenze sul comportamento chimico degli idrocarbonili. Il grande volume dello ione $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ può render conto delle difficoltà di carattere puramente sterico che si incontrano nelle applicazioni dell'ossosintesi a composti in cui il legame olefinico unisce due atomi di carbonio quaternari ⁽¹⁷⁾.

Nel composto (A) l'atomo di carbonio dell'olefina non può legarsi direttamente all'atomo di cobalto che è al centro di un tetraedro ai cui vertici sono situati i quattro gruppi CO; non sono noti infatti in letteratura derivati aventi tale struttura in cui il cobalto sia legato direttamente ad altri atomi. D'altra parte è pure probabile che il legame dello atomo di carbonio positivato dell'olefina con il gruppo $[\text{CoCo}(\text{CO})_3]^-$ avvenga attraverso l'ossigeno dato che nei carbonili come nell'ossido di carbonio l'ossigeno ha tendenza ad essere positivato ⁽¹⁸⁾.

⁽¹⁶⁾ Si veda per es. BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, E. II, 2, pag. 391, (1942).

⁽¹⁷⁾ A. J. KEULEMANS, A. KWANTES e TH. van BAVEL, Rec. trav. chim., 67, 298-308 (1948).

⁽¹⁸⁾ Per i gruppi CoCO dei carbonili e CoCOH degli idrocarbonili sono infatti ammesse ⁽¹⁹⁾ le seguenti forme in risonanza:



Inoltre nel caso dell'alcool butilico la reazione si inizierebbe mediante l'idrogeno proveniente dalla deidrogenazione del butanolo, il che è confermato dalla presenza di aldeide butirrica nei prodotti della reazione e dalla presenza di tutti gli esteri misti prevedibili nel caso che un'aldeide esaidrobenzoica attivata fosse il prodotto intermedio secondo la reazione (xv).

Nella reazione con alcool metilico invece non si rileva presenza di notevoli quantità di aldeide formica in accordo probabilmente col fatto che la deidrogenazione risulta termodinamicamente meno facile ($\Delta F = 14.000$ cal.) dell'analoga reazione per gli alcoli superiori ($\Delta F = 6.000-8.000$ cal.), mentre relativamente più facile è la disidratazione ad etere metilico.

Rilevata la formazione del dimetiletere resta da stabilire se il reattivo ad idrogeno mobile che reagisce con il composto intermedio (G) è l'acqua (ed in tal caso l'estere proverrebbe dall'esterificazione successiva dell'acido esaidrobenzoico), oppure l'alcool metilico (e in questo caso la formazione di etere metilico avrebbe soltanto la funzione di fornire l'acqua occorrente per la formazione dell'idrocarbonile di cobalto).

Tutte queste osservazioni pur non essendo ancora sufficienti per dimostrare l'esattezza delle nostre ipotesi (xxvii) e (xxviii) le rendono a nostro avviso più attendibili delle altre sinora proposte.

La discussione del meccanismo della reazione di carbossilazione ci consente ora di meglio comprendere i risultati delle prove da noi effettuate in laboratorio ed in particolare la natura dei sottoprodotti. Abbiamo pertanto in corso una ricerca sistematica sulla reazione tra cicloesene, ossido di carbonio ed alcoli primari, secondari, terziari, in assenza e in presenza di H_2 e H_2O dalla quale ci ripromettiamo ulteriori schiarimenti sull'andamento della reazione di sintesi degli esteri.

PARTE SPERIMENTALE

I. - APPARECCHIATURA USATA

Come recipienti di reazione per le carbossilazioni vennero impiegate autoclavi a scosse in acciaio inossidabile (18 Cr: 8 Ni) le cui pareti nel corso delle prove non subirono corrosioni apprezzabili. La temperatura delle autoclavi termoregolate era stabilizzata con un'approssimazione di $\pm 3^\circ C$.

II. - REATTIVI IMPIEGATI

Ossido di carbonio: Il CO venne prodotto facendo passare anidride carbonica su carbone di legna preriscaldato a $1000^\circ C$ in un forno in acciaio al 28% di cromo; venne purificato per trattamento con idrato sodico

e seccato a pressione atmosferica, ed in qualche caso ad alta pressione, su cloruro di calcio. Il tenore medio in CO fu del 96-98% le impurezze essendo rappresentate prevalentemente da azoto. Nei casi in cui desiderammo escludere ogni impurezza venne impiegato ossido di carbonio, prodotto per azione dell'acido solforico concentrato a 150° sull'acido formico, depurato con soluzioni concentrate di idrato potassico e seccato su CaCl_2 solido sotto pressione. L'ossido di carbonio venne compresso con un compressore costruito nell'officina di questo Istituto in acciaio inossidabile per evitare la formazione di ferrocarbonili.

Alcool metilico: venne purificato per accurata rettifica del prodotto commerciale ottenendo un alcool con le seguenti caratteristiche: p. eb. $64,5 \div 64,8$ n_D^{16} 1.3306.

Alcool butilico: Per rettifica del prodotto commerciale si ottenne un alcool con le seguenti caratteristiche: p. eb. $117,5-117,8$ ° n_D^{20} 1.3993.

Cicloesene: Il cicloesene impiegato venne da noi preparato per idrogenazione del fenolo e successiva disidratazione del cicloesanolo ottenuto su bentonite a $330 \div 350$ °. Per rettifica si ottenne un prodotto avente le seguenti caratteristiche: p. eb. $82,5 \div 83$ ° n_D^{20} 1.4465.

Numero di iodio trov.: 307;
per C_6H_{10} calc.: 309.

Crotonato di metile: Il prodotto commerciale grezzo fu rettificato e l'estere metilico ottenuto presentò le seguenti caratteristiche: p. eb. $118,5 \div 119$ ° n_D^{20} 1.4242.

Numero di saponificazione trov.: 556;
per $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ calc.: 560.

Crotonato di butile: Anche in questo caso si rettificò il prodotto commerciale ottenendo un estere butilico avente le seguenti caratteristiche: p. eb. (754 mm) $177 \div 78$ ° n_D^{20} 1.4320.

Numero di saponificazione trov.: 390;
per $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ calc.: 394.

La preparazione e la purificazione di altri reagenti impiegati verrà descritta di volta in volta nelle pagine successive.

III. - CATALIZZATORE

Nella reazione di sintesi degli esteri in assenza di alogeni si può impiegare il cobalto metallico, puro o diversamente attivato con conseguente diversa attività catalitica. Riferiamo qui soltanto sulle prove effettuate con cobalto attivato con ferro, supportato su farina fossile ed ottenuto

per riduzione degli ossidi a 400° C. Tale catalizzatore, pur non essendo il più attivo fra quelli da noi sperimentati, è stato usato per maggior tempo e il suo comportamento venne controllato in un maggior numero di casi.

IV. - CARBOSSILAZIONE DEL CICLOESENE IN PRESENZA DI ALCOOL METILICO

Grammi 79 di cicloesene (1 mol) e g 80 di metanolo (2,6 mol) vennero introdotti in un'autoclave da 400 cm³: nella soluzione vennero sospesi g 2 di cobalto metallico su farina fossile. S'introdussero quindi 200 atm. di CO e si riscaldò l'autoclave a 200-220° per 20 ore. Dopo raffreddamento si scaricarono i gas in un gasometro a secco per evitare le perdite per solubilità. L'analisi mostrò che erano presenti circa 2-3 g di dimetiletere mentre la percentuale di anidride carbonica era aumentata in modo appena apprezzabile. I prodotti di reazione liquidi vennero quindi estratti dall'autoclave e, dopo separazione per filtrazione dal catalizzatore residuo, vennero rettificati in una colonna alta circa 80 cm con riempimento di anelli Raschig di vetro munita di riflusso, dapprima a pressione atmosferica e poi a pressione ridotta. Nella tabella i riportiamo le frazioni ottenute a diverse temperature e pressioni a partire da 165 g dei prodotti di reazione.

TABELLA I.

FRAZIONAMENTO DEI PRODOTTI DI CARBOSSILAZIONE DEL CICLOESENE
IN PRESENZA DI METANOLO

N.	Pressione mm Hg	Intervallo temperatura	Arresto temperatura	Peso g	Indice di rifrazione n_D^{20}	Componenti principali
I	755	55—56°	56°	15	1.3906	Miscela azeotropica cicloesene metanolo p. eb. 55°,9; % cicloesene = 60 % ⁽²⁰⁾ .
II	755	63—65°	64°,5	47	1.3340	Metanolo p. eb. 64°,7 $n_D^{14.5} = 1.33118$.
III	60—70	90°		5	—	Acqua. Aldeide esaidrobenzoica.
IV	60—70	90—105°		86	1.4437	Esaidrobenzoato di metile.
Residuo Perdite				6 6		

(20) L. H. HORSLEY, Anal. Chem., 19, 519 (1947).

La frazione III diede con una soluzione di dinitrofenilidrazina in acido perclorico un dinitrofenilidrazone che ricristallizzato da acido acetico presentò un p. f. 168-69° C in buon accordo con i dati della letteratura per il corrispondente derivato dell'esaidrobenzaldeide (²¹). Analisi:

trov. % : N 19,04;
per C₁₃H₁₆N₄O₄ calc. : 19,17.

La stessa frazione diede con cloridrato di semicarbazide in soluzione idroalcolica in presenza di acetato sodico un semicarbazone che ricristallizzato da metanolo fuse a 167-68° in accordo con i dati della letteratura per il semicarbazone dell'aldeide esaidrobenzoica (²²). Analisi:

trov. % : C 56,55; H 8,88; N 24,86;
per C₈H₁₅N₅O calc. : 56,8 8,88 24,86.

Sulla frazione IV venne determinato il numero di saponificazione con i seguenti risultati. Analisi:

Numero di saponificazione trov. % : 383,5;
per C₈H₁₄O₂ calc. : 394,3.

Una parte della frazione IV venne saponificata con potassa metilalcolica in eccesso. Neutralizzato l'eccesso di alcali con acido cloridrico si evaporò il metanolo ricuperando il sale sodico che dopo esser stato ripetutamente lavato con alcool metilico fu ridisciolto in acqua e trattato con acido solforico diluito. Le gocce oleose separate vennero estratte con etere e gli estratti eterici, seccati su solfato sodico anidro, per evaporazione del solvente diedero un olio denso che distillò a 122° a 14 mm/Hg. Il distillato solidificò rapidamente in un prodotto cristallino a p. f. 30-31°. Analisi:

trov. % : C 65,2; H 9,53;
per C₇H₁₂O₂ calc. : 65,6 9,38.
peso equivalente trov. : 128,2;
per C₇H₁₂O₂ calc. : 128.

Il punto di fusione e il punto di ebollizione, in accordo con i valori della letteratura (²³), e i dati analitici indicano che si tratta di acido esaidrobenzoico.

(²¹) N. C. DENO, J. Am. Chem. Soc., 69, 2233 (1947); J. HEILBRON, E. R. H. JONES, R. W. RICHARDSON e J. SONDHEIMER, J. Chem. Soc., 737 (1949), danno invece 172°.

(²²) I. I. LENARSKI, J. Gen. Chem. (URSS), 9, 99 (1939), dà 167-68° mentre M. MOUSSERON e WINTERNITZ, Bull. Soc. Chim., 604 (1946), e M. MOUSSERON, R. GRANGER e A. MERLE, Bull. Soc. Chim., 459 (1947), danno 168°.

(²³) I valori più recenti danno per il punto di fusione 31°,2 [H. A. SMITH e H. S. LEVENSON, J. Am. Chem. Soc., 62, 2733 (1940) e A. H. WHITE e W. S. BISHOP, J. Am. Chem. Soc., 62, 8 (1940)] e 30 ± 31° [S. S. NAMETKIN e M. A. VOLODINA, J. Gen. Chem. (URSS), 17, 325 (1947)] e per il punto d'ebollizione a pressione ridotta p. eb. (14 mm) 120° [FR. FICHTER e TH. HOLBRO, Helvetica chim. Acta, 21, 141 (1938)].

Il resto della iv frazione unitamente alle corrispondenti frazioni provenienti da altre carbossilazioni eseguite in condizioni identiche venne rettificato una seconda volta ottenendo una frazione abbondante avente p. eb. (754 mm) 178°, p. eb. (6 mm) 54-54°5, e indice di rifrazione $n_D^{20} = 1.4433$. Analisi:

Numero di saponificazione trov.: 393;
per $C_8H_{14}O_2$ calc.: 394,3.

Mentre il punto di ebollizione corrisponde abbastanza bene a quelli noti in letteratura ⁽²⁴⁾ per l'esaidrobenzoato di metile l'indice di rifrazione da noi trovato si scosta notevolmente dai valori dati da Lumsden ⁽²⁵⁾ e da Wuyts e Lacourt ⁽²⁶⁾. Abbiamo perciò ripreparato tale estere per azione dell'alcool metilico sull'acido esaidrobenzoico ottenuto per ossidazione dell'esaidrobenzaldeide. Nella tabella II abbiamo confrontato i dati della letteratura per l'esaidrobenzoato di metile con quello dell'estere da noi ottenuto per carbossilazione del cicloesene in presenza di metanolo e per sintesi da acido esaidrobenzoico ed alcool metilico.

TABELLA II.

DATI RELATIVI ALL'ESAIDROBENZOATO DI METILE

	p. eb.		n_D
Valori di Lumsden	(a press. ord.)	138°	a 15° 1.45372
Valori di Wuyts e Lacourt	(a 20 mm)	75°	• 1.455
Estere ottenuto per carbossilazione	(a 754 mm)	178°	20° 1.4433
	(a 6 mm)	54-54°5	
Estere ottenuto per sintesi . .	(a 154 mm)	178°	• 1.4433
	(a 15 mm)		

Dalla tabella II risulta la perfetta coincidenza dei due ultimi dati da noi trovati mentre sono da ritenersi meno attendibili i precedenti valori degli indici di rifrazione.

Numerose prove di carbossilazione eseguite in condizioni simili diedero risultati analoghi assai concordanti fra loro.

(24) Cfr. BEILSTEINS, Handbuch der organischen Chemie H 9, pag. 7 e segg., E I 9, pag. 5 e segg. ed inoltre H. WUYTS e A. LACOURT, Bull. soc. chim. Belg., 44, 395 (1935); Chem. Zentr., I, 323 (1936) e S. S. NAMETKIN e M. A. VOLODINA, J. Gen. Chem. (URSS), 17, 325 (1947); Am. Chem. Abstracts., 42, 527 g (1948).

(25) LUMSDEN, J. Chem. Soc., 87, 92 (1905); BEILSTEINS, Handbuch der organischen Chemie, H 9, pag. 8.

(26) Vedi nota (24).

V. - OSSIDAZIONE DELL'ALDEIDE ESAIDROBENZOICA AD ACIDO ESAIDROBENZOICO

In una soluzione di g 510 di esaidrobenzaldeide in un ugual volume di xilolo, addizionata di 10 cm³ di soluzione idroacetica di acetato di manganese (1,7 g), venne fatta gorgogliare una corrente di ossigeno per circa 7 ore mantenendo la temperatura a 50-55°. Dai prodotti di reazione per distillazione si ricuperarono g 125 di aldeide inalterata e g 300 di acido esaidrobenzoico a p. f. 30-31°.

VI. - CARBOSSILAZIONE DEL CICLOESENE IN PRESENZA DI ALCOOL BUTILICO

Grammi 80 di cicloesene (1 mol) e g 82 di alcool butilico (1,14 mol) vennero introdotti in un'autoclave da 400 cm³; nella soluzione vennero sospesi g 2 di cobalto metallico su farina fossile. S'introdussero quindi 200 atm. di ossido di carbonio e si riscaldò l'autoclave a 200-220° per 20 ore. Dopo raffreddamento i prodotti di reazione liquidi vennero estratti dall'autoclave e liberati dal catalizzatore per filtrazione. Si procedette poi alla loro distillazione nelle condizioni già descritte in precedenza ottenendo a partire da 160 g di prodotto i risultati esposti nella tabella III.

TABELLA III.

FRAZIONAMENTO DEI PRODOTTI DI CARBOSSILAZIONE DEL CICLOESENE
IN PRESENZA DI ALCOOL BUTILICO

N.	Pressione mm Hg	Intervallo temperatura	Arresto temperatura	Peso g	n_D^{20}	Componenti principali
I	750	61—82°	66°;75;82°	18	—	Butirraldeide. Cicloesene. Acqua. Alcool butilico. Miscela azeotropica cicloesene-alcool butilico: p. eb. 82° 90% cicloesene 95% (27).
II	750	110—18°	117°	19	1.4004	Alcool butilico $n_D^{20} = 1.3993$.
III	12	52—63°		7	1.4211	Aldeide esaidrobenzoica. Butirrato di butile.
IV	12	64—90°		13	1.4470	Butirrato di butile Alcool esaidrobenzilico. Esaidrobenzoato di metile (*).
V	4	88—98°		43	1.4457	Butirrato di esaidrobenzile. Esaidrobenzoato di butile.
VI	5	121—50°		40	1.4708	Esaidrobenzoato di esaidrobenzile.
Residuo				8		
Perdite				12		

(*) L'esaidrobenzoato di metile presente in piccole quantità provenne dall'alcool metilico nel quale era annegato il catalizzatore.

(27) L. H. HORSLEY, Anal. Chem., 19, 459 (1947).

La I frazione diede con dinitrofenilidrazina in soluzione acetica un dinitrofenilidrazone che ricristallizzato da metanolo fuse a 122-122°,5.
Analisi:

trov. % : N 21,93;
per $C_{10}H_{12}N_4O_4$ calc. : 22,23.

Il punto di fusione è in accordo con il dato della letteratura ⁽²⁸⁾ per il dinitrofenilidrazone dell'aldeide butirrica.

La II frazione risultò composta quasi interamente da alcool butilico che venne riconosciuto dopo accurata rettifica in base al punto di ebollizione 117°,7 ed all'indice di rifrazione $n_D^{20} = 1.3993$.

La III frazione diede con dinitrofenilidrazina in soluzione acetica il dinitrofenilidrazone dell'aldeide esaidrobenzoica; ricristallizzato da acido acetico esso fuse infatti a 168° e presentò un punto di fusione in miscela con il dinitrofenilidrazone preparato per sintesi di 168°.

Il resto della III frazione, che presentò un tenore di aldeide esaidrobenzoica determinato secondo il metodo di Bryant e Smith ⁽²⁹⁾ del 47,5%, fu trattato con cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico per l'eliminazione del composto carbonilico. Dopo filtrazione e riduzione a piccolo volume si ottenne uno strato oleoso che fu estratto con etere e recuperato per evaporazione del solvente. Esso risultò essere butirrato di butile.
Analisi:

Numero di saponificazione trov.: 387;
per $C_8H_{16}O_2$ calc.: 389.

Fra i prodotti della saponificazione fu identificato l'alcool butilico attraverso il suo 3,5-dinitrobenzoato (p. f. 64° C); (dalla letteratura ⁽³⁰⁾ p. f. 64°).

La IV frazione non diede reazione con dinitrofenilidrazina. Con cloruro di 3,5-dinitrobenzoile diede invece un precipitato bianco che ricristallizzato da alcool etilico fuse a 94°. Analisi:

trov. % : N 9,48;
per $C_{14}H_{16}N_2O_6$ calc. : 9,1.

Questo prodotto risultò identico al dinitrobenzoato di esaidrobenzile non ancora noto e da noi preparato a partire da alcool esaidrobenzilico e da cloruro di 3,5-dinitrobenzoile.

⁽²⁸⁾ R. L. SHRINER e R. C. FUSON, The systematic identification of organic compounds, J. Wiley and Sons, New York, pag. 229 (1948).

⁽²⁹⁾ S. SIGGIA, Quantitative organic analysis via functional groups, J. Wiley and Sons, New York, pag. 17 e segg (1949).

⁽³⁰⁾ Come ⁽²⁸⁾, pag. 226.

⁽³¹⁾ Come ⁽²⁸⁾, pag. 222.

Anche la v frazione non diede reazioni con dinitrofenilidrazina; saponificata con potassa alcoolica presentò un numero di saponificazione di 260 contro un teorico di 304.4 per i derivati $C_{11}H_{20}O_2$. Essa venne ulteriormente rettificata ottenendo un prodotto che presentò p. eb. (4 mm) 89° e $n_D^{20} = 1.4460$ ed un numero di saponificazione di 302.7 contro il teorico sopra citato di 304.4. Una parte della frazione v venne infine saponificata con potassa etilalcoolica e dopo allontanamento dell'etanolo si estrasse più volte con etere, si seccarono gli estratti eterici, si allontanò il solvente e si ricuperarono gli alcoli butilico ed esaidrobenzilico che si identificarono dopo frazionamento attraverso i loro 3,5-dinitrobenzoati. Il residuo acquoso dal quale erano stati allontanati gli alcoli venne acidificato con acido solforico diluito ed estratto con etere. Gli estratti eterici seccati e liberati dal solvente lasciarono un residuo oleoso che venne distillato. Si ottenne una prima frazione poco abbondante fra 160 e 170° composta in prevalenza da acido butirrico ed una seconda frazione che passò a 122° (14 mm) costituita da acido esaidrobenzoico (p. f. $30-31^\circ$).

La vi frazione venne in parte saponificata con potassa etilalcoolica ottenendo un numero di saponificazione di 219 inferiore al valore calcolato di 250 per un estere avente la formula $C_{14}H_{24}O_2$.

Con un trattamento analogo a quello sopra descritto si ricuperarono ed identificarono l'alcool esaidrobenzilico (3,5-dinitrobenzoato p. f. 94°) e l'acido esaidrobenzoico [p. eb. (14 mm) 122° ; p. f. $30-31^\circ$]. La parte rimanente della vi frazione venne ridistillata ottenendo un prodotto presentante le seguenti caratteristiche p. eb. (5 mm) $126-27^\circ$, $n_D^{20} = 1.4755$ ed un numero di saponificazione di 253,7 contro il teorico sopra citato di 250.

VII. - ESTERIFICAZIONE DELL'ACIDO ESAIDROBENZOICO CON ALCOOL BUTILICO

Grammi 30 di acido esaidrobenzoico (1 mol) si trattarono con g 43 di alcool butilico (2,5 mol) in presenza di g 5 di acido solforico concentrato (0,22 mol). Dopo circa 5 ore di riscaldamento in pallone munito di ricadere si ricuperò l'estere in modo analogo a quello precedentemente descritto per l'esaidrobenzoato di metile. Si distillò il prodotto in colonna ottenendo g 38 di estere che presentò le seguenti caratteristiche p. eb. (5 mm) $91,5-92^\circ$; $n_D^{20} = 1.4460$. Analisi:

trov. % : C 71,13; H 11,2;
per $C_{11}H_{20}O_2$ calc. : 71,75 10,87.

Numero di saponificazione trov.: 302,8;
per $C_{11}H_{20}O_2$ calc.: 304,3.

Resa: 88,5%.

VIII. - CARBOSSILAZIONE DEL CROTONATO DI METILE
IN PRESENZA DI ALCOOL METILICO

Grammi 94 di crotonato di metile (1 mol) e g 80 di alcool metilico (2,7 mol) furono introdotti in un'autoclave da 400 cm³ e nella soluzione vennero sospesi g 2 di cobalto su farina fossile. S'introdussero poi 192 atm. di CO e si portò la temperatura a 200° per 25 ore. Dopo raffreddamento il liquido estratto dall'autoclave venne liberato dal catalizzatore per filtrazione e venne rettificato in colonna come già descritto in precedenza. Nella tabella iv sono indicate le frazioni ottenute a diverse temperature a partire da 145 g di prodotto.

L'identificazione dei prodotti contenuti nelle diverse frazioni non è ancora stata completata per alcune difficoltà analitiche incontrate. La frazione I risultò costituita prevalentemente da alcool metilico riconosciuto in una successiva rettifica per il suo punto di ebollizione e l'indice di rifrazione. Anche la III frazione nuovamente rettificata passò prevalentemente a 118,5-19° e presentò un indice di rifrazione $n_D^{20} = 1.4242$ confermando trattarsi di crotonato di metile.

Dalla IV frazione per reazione con una soluzione acetica di dinitrofenildrazina si ottenne un dinitrofenilidrazone giallo che ricristallizzato da metanolo presentò un punto di fusione di 105-106°. Analisi:

trov. % : N 17,76;
per C₁₂H₁₄N₄O₄ calc. : 18,06.

TABELLA IV. FRAZIONAMENTO DEI PRODOTTI DI CARBOSSILAZIONE
DEL CROTONATO DI METILE IN PRESENZA DI METANOLO

N.	Pressione mm Hg	Intervallo temperatura °C	Arresto temperatura °C	Peso g	Indice di rifrazione n_D^{20}	Componenti principali
I	758	64—66	64.5	62	1.3376	Metanolo p. eb. 64° ₇ $n_D^{14,5} = 1.3311$.
II	758	80—90	84—86	4	1.4213	Acqua. Crotonato di metile.
III	758	110—18°	117--18	47		Crotonato di metile p. eb. 118° ₅ - 19° $n_D^{20} = 1.4242$
IV	4	25—60		5		β-formilbutirrato di me- tile p. eb. (25 mm) 99-100° $n_D^{20} = 1.4226$ (44). Metil- succinato di metile.
V	4	65—87	83	21	1.4234	Metilsuccinato di metile p. eb. (22 mm) 101° $n_D^{19,6} =$ $= 1.42042$ (32).
Residuo				6		

(32) BRÜHL, J. prakt. Chem. [2], 47, 276 (1893).

Il punto di fusione, l'analisi ed il punto di fusione in miscela permisero di stabilire che il prodotto ottenuto era il dinitrofenilidrazone del β -formilbutirrato di metile già da noi preparato ⁽¹⁴⁾.

La v frazione venne parzialmente saponificata con acido cloridrico acquoso per evitare le difficoltà di saponificazione in ambiente alcalino degli esteri degli acidi bicarbossilici, specialmente se ramificati ⁽³³⁾. Grammi 2,15 della frazione v sospesi in 30 cm³ di acqua contenenti 0,5 cm³ di acido cloridrico N/2 vennero riscaldati in fiala di vetro per 5-6 ore a 150°. Dopo raffreddamento il liquido ottenuto venne titolato con potassa metilalcoolica N/2. Analisi:

Numero di saponificazione trov.: 162;
per C₇H₁₂O₄ calc.: 160.

Il sale sodico proveniente dalla neutralizzazione venne recuperato tirando a secco a 50° a pressione ridotta la soluzione idroalcoolica. Trattando il residuo con acido cloridrico in etere in leggero difetto rispetto alla quantità calcolata per il sale sodico presente si ottenne una soluzione in etere di un acido bicarbossilico che ricristallizzato da miscele di cloroformio e benzolo presentò un punto di fusione di 110-11°. Analisi:

trov.% : C 45,32; H 6,20;
per C₅H₈O₄ calc. : 45,45 6,06.
Peso equivalente trov.: 66;
per C₅H₈O₄ calc.: 67.

Il punto di fusione, in buon accordo con i dati della letteratura ⁽³⁴⁾, ed i dati analitici confermarono che si trattava di acido metilsuccinico.

Altre prove eseguite in condizioni analoghe diedero risultati corrispondenti a quelli sopra riportati.

XI. - CARBOSSILAZIONE DEL CROTONATO DI BUTILE IN PRESENZA DI ALCOL BUTILICO

Grammi 85 di crotonato di butile (1 mol) e g 80 di alcool butilico (1,8 mol) vennero introdotti in un'autoclave da 400 cm³ e nella soluzione vennero sospesi g 2 di cobalto metallico su farina fossile. S'introdussero poi 180 atm. di CO e si riscaldò l'autoclave a 180-90° per 14 ore. Dopo raffreddamento il prodotto ottenuto fu estratto dall'autoclave, liberato dal catalizzatore per filtrazione e frazionato nel modo descritto in prece-

⁽³³⁾ GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, Masson et Cie, Parigi, vol. II, pag. 891 e segg. (1936).

⁽³⁴⁾ Cfr. ad es. G. B. BROWN, *Organic Syntheses*, 26, 54-57 (1946) o CHI-YI HSING e LIEN-TANG LI, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 774 (1949).

denza. Nella tabella v sono riportate le frazioni ottenute alle varie temperature a partire da g 155 del prodotto.

TABELLA V.

FRAZIONAMENTO DEI PRODOTTI DI CARBOSSILAZIONE
DEL CROTONATO DI BUTILE IN PRESENZA DI ALCOL BUTILICO

N.	Pressione mm Hg	Intervallo temperatura °C	Arresto temperatura °C	Peso g	Indice di rifrazione n_D^{20}	Componenti principali
I	758	< 122	92;117,5	60	1.3988	Aldeide butirr. Azeotropica acqua-alcool butilico: p. eb. 92°,4, % H ₂ O = 38 % (³⁵). Alcoolb utilico: p.eb. 117°,7 $n_D^{20} = 1.3993$.
II	14	< 68		18	1.4108	Butirrato di butile, croto- nato di butile.
III	»	68—85	78	34	1.4251	Crotonato di butile $n_D^{20} =$ $= 1.4320$.
IV	»	130—42		3	1.4341	β -formilbutirrato di butile p. eb. (7 mm) 105 - 09°, $n_D^{20} = 1.4319$ (¹⁴).
V	»	148—70	154—55	33	1.4390	Metilsuccinato di butile.
Residuo				4		
Perdite				3		

La prima frazione diede con una soluzione acetica di dinitrofenilidrazina un precipitato giallo di dinitrofenilidrazone che ricristallizzato da metanolo presentò un punto di fusione di 121°,5-22° [dalla letteratura (²⁸) si ha per il punto di fusione del dinitrofenilidrazone dell'aldeide butirrica il valore 122°]. Analisi:

trov. % : N 22,35;
per C₁₀H₁₂N₄O₄ calc. : 22,23.

Rettificata in una colonna alta 80 cm con riempimento di anelli Raschig di vetro diede prevalentemente una frazione a p. eb. 117-18°, $n_D^{20} = 1.3994$ che risultò essere alcool butilico.

La II frazione risultò prevalentemente costituita da butirrato di butile. Infatti per rettifica in colonna diede un prodotto a p. eb. 166°, $n_D^{20} = 1.4050$ (valori della letteratura p. eb. 166°,4: $n_D^{20} = 1.4049$). Analisi:

Numero di saponificazione trov. : 387;
per C₈H₁₆O₂ calc. : 389.

(³⁵) L. H. HORSLEY, Anal. Chem., 19, 510 (1947).

La III frazione risultò essere crotonato di butile: per rettifica si ottenne infatti un prodotto a p. eb. (13 mm) 75-76°, $n_D^{20} = 1.4320$ (caratteristiche del crotonato di partenza p. eb. (754 mm) 177-178°, $n_D^{20} = 1.4320$).

La IV frazione per trattamento con dinitrofenilidrazina in soluzione acetica diede un dinitrofenilidrazone che ricristallizzato da metanolo presentò un punto di fusione di 68°. Analisi:

trov. % : N 16,12;
per $C_{15}H_{20}N_4O_6$ calc. : 15,9.

I dati ottenuti per tale composto sono in ottimo accordo con quelli da noi precedentemente trovati per il dinitrofenilidrazone del β -formilbutirato di butile (¹⁴).

La V frazione non diede reazione con dinitrofenilidrazina; essa fu ridistillata ottenendo un prodotto avente p. eb. (3 mm) 115-16° $n_D^{20} = 1.4339$. Analisi:

trov. % : C 63,70; H 9,95;
per $C_{13}H_{24}O_4$ calc. : 63,95 9,84.
Numero di saponificazione trov.: 456;
per $C_{13}H_{24}O_4$ calc.: 459.

Anche in questo caso la saponificazione fu effettuata, come fu precedentemente descritto a proposito del metilsuccinato di metile, in fiala a 150° con acido cloridrico diluito.

Nella tabella VI riassumiamo brevemente le rese rispetto al crotonato di butile e all'alcool butilico ottenute in altre prove di carbossilazione eseguite in condizioni analoghe a quelle precedentemente descritte.

TABELLA VI.

RESE OTTENUTE NELLA REAZIONE DI CARBOSSILAZIONE DEL CROTONATO DI BUTILE IN PRESENZA DI ALCOOL BUTILICO

Prova N.	% Crotonato butile reagito	% Diestere rispetto al crotonato reagito
1	67,4	73,5
2	35,3	70
3	44,5	78,8

Ringraziamo la Società Lonza di Basilea che ci ha gentilmente forniti gli esteri dell'acido crotonico impiegati per il presente studio.

RIASSUNTO.

Basandosi sui risultati sperimentali ottenuti nella reazione tra olefine ossido di carbonio ed alcoli, gli Autori presentano una nuova inter-

pretazione del meccanismo delle reazioni di carbossilazione delle olefine con ossido di carbonio in presenza di catalizzatori a base di cobalto metallico.

Come per la reazione di carbonilazione, gli Autori ritengono che il composto cataliticamente attivo sia l'idrocarbonile di cobalto, che si addizionerebbe ai legami non saturi formando dei composti intermedi che, a loro volta reagirebbero con i composti ad idrogeno mobile.

Viene descritta la carbossilazione del cicloesene e degli esteri metilico e butilico dell'acido crotonico con ossido di carbonio in presenza degli alcoli metilico e butilico; vengono interpretate le reazioni secondarie che l'accompagnano ed identificati i prodotti ottenuti.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico. - Centro Studi di chimica industriale del C.N.R. - 26 aprile 1950.
