

1951
G. NATTA e P. PINO

Raffronto fra la sintesi di esteri da acetilene e da etilene per reazione con ossido di carbonio ed alcoli

==

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

Anno XXXIV - Agosto 1952 - pag. 449

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

G. NATTA e P. PINO: Raffronto fra la sintesi di esteri da acetilene e da etilene per reazione con ossido di carbonio ed alcoli. (*)

Proseguendo gli studi sulle reazioni tra acetilene ossido di carbonio ed alcoli gli AA. confrontano la sintesi di esteri e di diesteri da acetilene con l'analoga sintesi di esteri dalle olefine, esaminando l'influenza delle condizioni di reazione sulla composizione dei prodotti.

Le reazioni presentano notevoli analogie per quanto riguarda le condizioni di lavoro, ma la reazione, nel caso dell'acetilene, può aver luogo a più basse temperature che nel caso delle olefine anche con basse concentrazioni di acetilene.

In entrambi i casi la sintesi degli esteri può essere accompagnata dalla formazione di prodotti chetonici. Infatti oltre alla sintesi degli esteri degli acidi succinico, fumarico ed acrilico precedentemente descritta dagli stessi AA. è stata osservata la formazione di esteri dell'acido γ -chetopimelico.

I procedimenti per la produzione dell'acetilene dal metano o da altri idrocarburi gassosi, lasciano prevedere la possibilità nel prossimo futuro di disporre di acetilene diluito ad un costo notevolmente più basso di quello dell'acetilene proveniente dal carburo di calcio.

(*) Lavoro presentato al XXIII Congrès de Chimie Industrielle
- Parigi - novembre 1951.

E' probabile perciò che la situazione che si era creata nell'ultimo decennio a favore delle olefine, ed in particolare dell'etilene come materia prima per numerose grandi sintesi organiche, si modifichi in avvenire assumendo per alcuni casi particolari e per determinate località altri orientamenti, con uno spostamento a favore dell'acetilene.

Tale nuova situazione potenziale ci ha indotti a continuare le nostre ricerche, già iniziate da diversi anni, sulla sintesi di composti organici ossigenati a partire dall'acetilene e da un altro reattivo, avente un costo estremamente basso: l'ossido di carbonio.

Mentre le reazioni tra olefine ed ossido di carbonio (sintesi di aldeidi, di alcoli, di acidi e loro derivati) sono state oggetto di numerosi studi in diversi paesi, che hanno già portato ad alcune importanti applicazioni industriali, lo studio delle reazioni tra CO ed acetilene è rimasto praticamente limitato alla interessante sintesi di REPPE dei derivati dell'acido acrilico ⁽¹⁾.

E' da tener presente che numerosi problemi, ed in particolare i pericoli di esplosione, si oppongono all'impiego di acetilene ad elevate pressioni. Inoltre per la sintesi di acrilati da acetilene, ossido di carbonio ed alcoli non risulta necessario l'impiego di pressioni molto elevate e non era stata da altri intravista la possibilità che ad alte pressioni la reazione potesse procedere ulteriormente portando alla formazione di diesteri.

Le ricerche di REPPE sono state condotte a pressioni medie (in generale minori di 30 at) od anche, nel caso dell'impiego di reattivi assai disagiati quale il nichel carbonile, a pressione ordinaria.

Nostre precedenti ricerche ⁽²⁾ avevano permesso di stabilire che impiegando l'acetilene sciolto in adatti solventi è possibile operare in presenza di ossido di carbonio e di gas inerti a pressioni totali molto elevate ed a temperature sino a 150-200°, anche con concentrazioni di acetilene relativamente alte in fase liquida, senza che la concentrazione dell'acetilene in fase gassosa raggiunga limiti pericolosi. In tali condizioni si è riusciti a far reagire facilmente l'acetilene con l'ossido di carbonio e gli alcoli in presenza di cata-

lizzatori a base di cobalto metallico in modo rapido e completo. Nel caso dell'alcool metilico si sono ottenuti, oltre all'acrilato di metile, altri prodotti (diesteri) di notevole interesse, che non si formano nelle condizioni in cui operava REPPE. Con l'impiego di tali catalizzatori metallici si sono inoltre eliminati alcuni inconvenienti di natura tecnologica, che erano connessi con l'impiego dei catalizzatori usati da REPPE (alogenuri di nichelio) che nelle condizioni di reazione possono dar luogo a formazione di acidi inorganici liberi.

Poichè abbiamo rilevato alcune analogie tra la sintesi di esteri dall'acetilene e quella da olefine, da noi stessi studiata in precedenza (*), riteniamo ora che possa presentare un certo interesse un raffronto tra il comportamento delle olefine e quello dell'acetilene in tali sintesi.

Allo stato attuale delle conoscenze non è possibile estendere tale raffronto ad altre sintesi analoghe, quali la sintesi di aldeidi e di amidi, che avvengono assai facilmente con le olefine, ma che, nel caso dell'acetilene, decorrono in modo estremamente complesso.

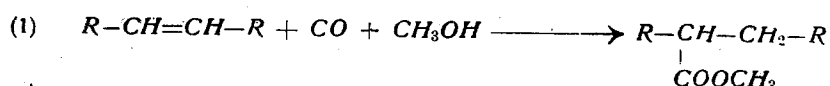
Ad esempio le olefine reagiscono facilmente con ossido di carbonio ed idrogeno con formazione di aldeidi (ossosintesi); l'acetilene invece in presenza di solventi inerti (ad esempio idrocarburi) reagisce con maggiore lentezza e senza che nei prodotti di reazione si riscontrino aldeidi a basso peso molecolare. Operando pur sempre con CO e H_2 , ma in presenza di metanolo ed a temperature inferiori ai 150° , l'acetilene reagisce prevalentemente con l'ossido di carbonio e gli alcoli, con formazione di esteri, mentre le olefine nelle stesse condizioni reagiscono esclusivamente con CO e H_2 con formazione di aldeidi e loro derivati.

Malgrado questo diverso comportamento rispetto all'idrogeno la reazione con CO ed alcoli (in assenza di idrogeno) avviene in entrambi i casi in maniera analoga e con gli stessi catalizzatori. Anche nel caso dell'acetilene il cobalto può essere usato come catalizzatore da solo, mentre il nichel non agisce se non in presenza di acidi liberi o di sostanze capaci di produrre acidi nelle condizioni di reazione.

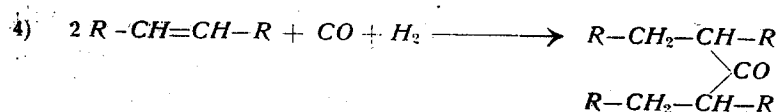
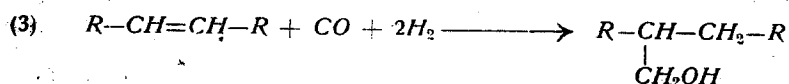
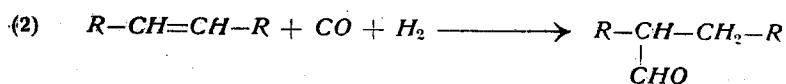
Sintesi di esteri da olefine, CO ed alcoli.

In confronto con le altre reazioni tra olefine, ossido di carbonio e composti ad idrogeno mobile, la sintesi degli esteri è quella che presenta maggiori difficoltà. Infatti, a causa della sua maggiore lentezza, occorre operare a temperature superiori (tra 160° e 200°) alle quali risulta difficile evitare alcune tra le numerose reazioni parallele possibili. In pratica solo impiegando delle olefine superiori all'etilene e, come alcool, il metanolo, si riescono ad ottenere rese soddisfacenti (fino ad un massimo dell'86% del teorico) in esteri.

La reazione di sintesi degli esteri, ad esempio per il caso delle olefine simmetriche:



è infatti normalmente accompagnata da altre reazioni (2), (3), (4) che, pur richiedendo idrogeno, avvengono anche qualora si operi senza introdurre idrogeno gassoso nell'apparecchio di reazione (4). In tali casi l'idrogeno viene fornito per deidrogenazione degli alcoli o per conversione dell'ossido di carbonio con vapore acqueo fornito da altre reazioni parallele:



Infatti, qualora ad es. si operi in presenza di alcoli secondari, si osserva, a causa di una loro parziale deidrogenazione, la presenza dei corrispondenti chetoni nei prodotti di reazione. L'idrogeno proveniente da tale deidrogenazione viene in gran parte assorbito nelle reazioni tra olefine, CO e H_2 con formazione di un alcool primario con un atomo di carbonio in più dell'olefina di partenza. Gli alcoli terziari non reagiscono in tali condizioni con ossido di carbonio ed olefine.

La formazione dei chetoni (4) non appare invece dipendente dal tipo di alcool usato, ma invece dipende dalla struttura del composto olefinico e dal rapporto fra olefine ed alcool. Essa prevale usando olefine a basso peso molecolare e rapporti assai elevati fra olefine ed alcoli.

Riportiamo le rese ottenute nella sintesi di esteri metilici con diverse olefine:

TABELLA 1

Rese ottenute nella reazione fra composti olefinici, CO e metanolo in eccesso a 200-220° e 300-400 at.

Olefina impiegata	Moli % di esteri per mole di olefina trasformata	Moli % di dialchilchetone per mole di olefina trasformata	Moli % di aldeidi per mole di olefina reagita
etilene	21,5	57	5
propilene	33,2	26	3
isobutilene	56,0	tracce	3
cicloesene	86,4	—	tracce
crotonato di metile	61 (*)	—	10 (**)

(*) Metilsuccinato di metile.

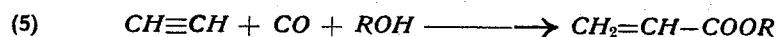
(**) β -formilbutirrato di metile.

Sintesi di esteri da acetilene, CO ed alcoli.

In base ai nostri precedenti lavori (2) ed a successive ricerche che pubblicheremo dettagliatamente in altra sede, è risultato che agendo ad alte pressioni di ossido di carbonio, superiori a 200 at, l'acetilene reagisce con CO ed alcoli con grande facilità. La reazione infatti avviene già a temperatura di 85-100° e decorre assai rapidamente con trasformazione praticamente completa dell'acetilene presente, mentre in tali condizioni di temperatura le olefine non reagiscono affatto. I prodotti della reazione sono costituiti prevalentemente da esteri mono e bicarbossilici, le cui proporzioni variano a seconda dell'alcoole impiegato, delle pressioni parziali dell'ossido di carbonio e della concentrazione dell'acetilene.

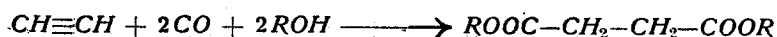
Gli unici monoesteri che sono stati finora identificati sono gli acrilati degli alcoli impiegati.

La loro sintesi era già stata effettuata da REPPE sebbene in condizioni completamente diverse.



A pressioni elevate noi abbiamo riscontrato la formazione di diesteri ed in un precedente lavoro avevamo comunicato la identificazione del fumarato ⁽⁵⁾ e del succinato di metile.

La formazione del succinato corrisponde ad un'addizione di 2 moli di CO e due di alcool all'acetilene:



Oltre a tali prodotti è stato ora isolato nella reazione con alcool metilico il γ -chetopimelato di metile:



TABELLA 2

Resa in prodotti ottenuti per reazione dell'acetilene con CO e alcool, rispetto all'acetilene reagito.

Alcool	T °C	P _{max} at	Acrilati		Diesteri		Residuo (prodotti di polimeriz- zazione e di policonden- sazione) % in peso
			% mole- colare	% in peso	% mole- colare	% in peso	
metilico	90	295	9	30	50,2	184	72
	170	300	12,4	41	21	77	100
butilico	160	240	61,5	303	—	—	57

Come risulta dalla tabella 2 la formazione di diesteri avviene più facilmente con gli alcoli a basso peso molecolare: infatti solo con alcool metilico i diesteri risultano i principali prodotti di reazione, mentre non sono presenti in quantità apprezzabili operando in presenza di alcoole *n*.butilico e nel caso dell'isopropilico essi si formano solo in piccole quantità. Andamento analogo presenta la formazione di prodotti alto-

bollenti, che normalmente sono costituiti prevalentemente da poliacrilati.

Andamento opposto presenta la concentrazione degli acrilati monomeri nei prodotti di reazione, che è maggiore con alcoli ad alto peso molecolare. Ciò è probabilmente dovuto alla diminuzione della reattività degli acrilati monomeri con l'aumentare del peso molecolare.

Dalla tabella 2 risulta che a temperature più basse diminuisce (per lo meno nel caso del metanolo) la formazione di polimeri o di policondensati ad alto peso molecolare a vantaggio dei monoesteri e dei diesteri.

Esercita un'influenza assai notevole sulla composizione dei prodotti di reazione la concentrazione dell'acetilene nelle soluzioni in metanolo. Nella tabella 3 sono indicate le composizioni dei prodotti a diverse concentrazioni iniziali di acetilene. Aumentando la concentrazione dell'acetilene la resa in acrilato di metile monomero diminuisce.

TABELLA 3

Resa in acrilato di metile rispetto all'acetilene reagito in funzione della concentrazione iniziale di C_2H_2 in metanolo.

T °C	P at	$\frac{C_2H_2}{CH_3OH}$ in moli	Acrilato di metile	
			g per 100 g di C_2H_2 reagito	moli per 100 moli di C_2H_2 reagito
155	190	0,16	18	5,4
150	240	0,12	25	7,5
150	205	0,047	89	27
150	200	0,027	122	37

Per quanto riguarda l'influenza della pressione parziale dell'ossido di carbonio, un suo aumento favorisce la formazione di diesteri con diminuzione degli acrilati e dei loro polimeri (tab. 4). Ciò si osserva in modo evidente nel caso della reazione con metanolo, nella quale si nota un assorbimento di circa 2 volumi di ossido di carbonio per volume di acetilene.

TABELLA 4

Influenza della pressione parziale di CO sulla resa in acrilato di metile e in diesteri metilici rispetto all'acetilene reagito a parità di concentrazione di acetilene.

$$\left(\frac{C_2H_2}{CH_3OH} \right) \text{iniz. in moli} \sim 0,08$$

T °C	P _{max} at	Acrilato di metile moli per 100 moli di C_2H_2 reagito	Diesteri metilici moli per 100 moli di C_2H_2 reagito
90	295	9	43,1
90	495	3,96	62,0
90	550	2,65	58,2

Discussione dei risultati.

Nella tabella 5 vengono confrontati i principali prodotti di reazione ottenuti facendo reagire rispettivamente acetilene ed etilene con ossido di carbonio in presenza di reattivi diversi capaci di fornire idrogeno. Le temperature indicate nella tabella rappresentano le temperature minime alle quali la reazione avviene con sufficiente rapidità.

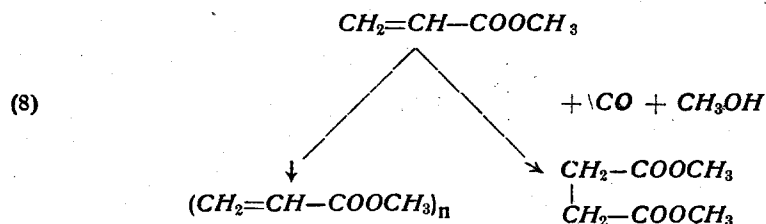
Come abbiamo già accennato, l'acetilene, a differenza delle olefine, reagisce difficilmente con CO e H_2 , mentre reagisce facilmente con CO ed alcoli. Mentre quest'ultima reazione per l'acetilene avviene rapidamente anche a temperature assai basse (80-90°), con l'etilene la reazione è molto più lenta anche a 180-200°. Risulta tuttavia evidente l'analogia tra le due reazioni che in entrambi i casi portano alla formazione di esteri e chetoni.

La formazione di diesteri, nel caso dell'acetilene, potrebbe essere interpretata come una reazione successiva alla formazione dei monoesteri a causa della presenza di un doppio legame negli acrilati. Data però la loro tendenza alla polimerizzazione si osserva sempre una formazione più o meno grande di polimeri degli acrilati.

TABELLA 5

Confronto fra i prodotti di reazione ottenuti facendo reagire C_2H_2 o C_2H_4 con CO e reattivi capaci di fornire idrogeno.

Reattivo che fornisce l'idrogeno	T °C	principali prodotti di reazione ottenuti da C_2H_4	T °C	prodotti di reazione principali ottenuti da C_2H_2
H_2 (Solvente: Benzolo)	120	CH_3-CH_2-CHO	120	miscela complessa di prodotti non identificati
$H_2 + CH_3OH$	120	CH_3-CH_2-CHO $CH_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$	120	$CH_2=CH-COOCH_3$ $CH_2-COOCH_3$ $CH_2-COOCH_3$
CH_3OH	180 220	$CH_3-CH_2-COOCH_3$ $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	95	$CH_2=CH-COOCH_3$ $CH_2-COOCH_3$ $CH_2-COOCH_3$ $CH_2-CH_2-COOCH_3$ CO $CH_2-CH_2-COOCH_3$ $CH-COOCH_3$ $CH-COOCH_3$
C_4H_9OH	190	$CH_3-CH_2-COOC_4H_9$	180	$CH_2=CH-COOC_4H_9$
CH_3CHCH_3 OH		$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH_2-COOCH$ CH_3 CH_3		$CH_2=CH-COOCH$ CH_3 CH_3 $CH_2-COOCH$ CH_3 $CH_2-COOCH$ CH_3 CH_3
$C_6H_5NH_2$	180 200	$CH_3-CH_2-CONH-C_6H_5$	180 200	$CH_2=CONH-C_6H_5$ $CH_2=CONH-C_6H_5$



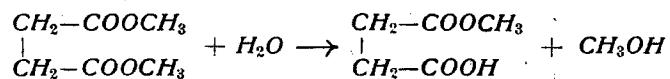
Entrambe tali reazioni risultano notevolmente ridotte nel caso che la reazione si conduca con alcoole butilico e ciò potrebbe essere attribuito alla minore reattività degli acrilati di maggiore peso molecolare. L'aumento della proporzione dei diesteri con l'aumentare della pressione parziale del CO è in accordo con lo schema proposto perchè la polimerizzazione dell'acrilato non dovrebbe essere influenzata positivamente dalla pressione dell'ossido di carbonio, a differenza della formazione dei diesteri.

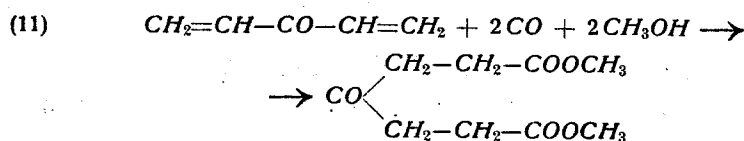
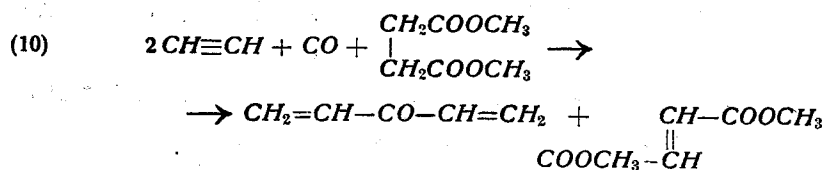
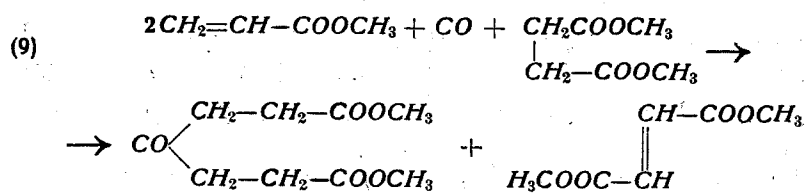
E' risultato che il succinato di metile è sempre accompagnato da quantità variabili di fumarato di metile, la cui formazione non è facilmente interpretabile.

Una sensibile deidrogenazione del succinato operando a bassa temperatura ed a volume costante non è termodinamicamente possibile se non associata ad una reazione contemporanea che assorba l'idrogeno formato rendendo negativa la variazione complessiva di energia libera.

Quest'ultima ipotesi appare convalidata dalla presenza nei prodotti di reazione di composti che per la loro formazione richiedono la presenza di idrogeno. Si è infatti riscontrata la formazione di γ chetopimelato di metile che potrebbe essere attribuita ad una delle seguenti reazioni: (*)

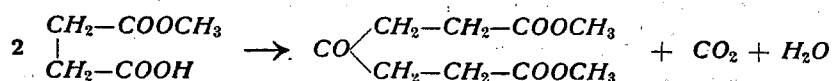
(*) Un'altra ipotesi sulla formazione del chetopimelato di metile basata sulla parziale saponificazione del succinato e chetonizzazione del mono-metil-succinato





L'ipotesi sopraindicata che il succinato ed il cheto-pimelato di metile si formino per reazione dell'acrilato di metile con CO ed alcoli, rispettivamente con CO e H_2 , può apparire in contrasto con i seguenti fatti sperimentali da noi riscontrati:

- 1) Essi si formano da acetilene a temperature basse (80°) mentre i composti olefinici non reagiscono in generale con CO ed alcoli per fornire esteri e chetoni se non a temperature molto più alte (magiori di 180°).
- 2) Nel caso particolare della sintesi di diesteri da monoesteri non saturi essa avviene con buone rese solo a temperature di circa $200-220^\circ$ ⁽⁶⁾.
- 3) La sintesi di chetoni da olefine e CO usando come donatore di idrogeno il succinato di metile avviene soltanto con estrema lentezza oltre i 220° . Tentativi



è da escludersi, poichè si opera a basse temperature in presenza di un eccesso di metanolo e non si è osservata formazione di CO_2 durante la reazione, e nemmeno di composti che richiedono per la loro formazione la partecipazione del CO_2 .

di sintesi del γ -chetopimelato di metile da acrilato di metile, CO e da succinati (quali fornitori di idrogeno) non hanno avuto finora esito positivo.

D'altra parte si è osservato che a temperature più elevate per reazione dei monoesteri α - β non saturi con CO e metanolo ha luogo esclusivamente la formazione di esteri di acidi γ -dicarbossilici (ad es. di metilsuccinato di metile da crotonato di metile, CO e metanolo) e non quella dei β -diesteri. A ciò corrisponde l'assenza, tra i prodotti ottenuti dall'acetilene, del metilmalonato di metile.

Si deve perciò concludere che il prodotto principale, il succinato di metile, si formi effettivamente secondo lo schema proposto attraverso la formazione primaria di acrilato di metile, ma attraverso un meccanismo di attivazione particolare e non per semplice attivazione termica di quest'ultimo.

L'acrilato di metile appena formato reagirebbe infatti con una seconda molecola di CO con un meccanismo di reazione a catena, prima di aver ceduto all'ambiente l'energia che si libera nella sua formazione.

Considerazioni sulle possibilità di applicazione della sintesi dei diesteri da acetilene.

La sintesi di diesteri a partire dall'acetilene può presentare a nostro parere un interesse pratico, perchè rappresenta il metodo più semplice per sintetizzare, in una sola operazione, dei derivati di acidi bicarbossilici a partire da idrocarburi aventi due atomi di carbonio in meno.

Le ricerche, tuttora in corso, lasciano prevedere ulteriori miglioramenti nelle rese in diesteri rispetto all'acetilene. Appare perciò interessante il confronto tra il procedimento da noi prospettato e quello descritto da REPPE ⁽¹⁾ per la produzione di composti ossigenati a 4 atomi di carbonio, partendo da acetilene e formaldeide (tab. 6).

TABELLA 6

Sintesi del succinato e del γ -chetopimelato di metile.

Reazioni proposte da REPPE	Reazioni proposte da NATTA e PINO
$CH \equiv CH + 2HCHO$ $\downarrow$ $CH_2OH-C \equiv C-CH_2OH$ $\downarrow + 2H_2$ $CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2OH$ $\downarrow + 2O_2$ $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ $\downarrow$ CH_2-CH_2-COOH $\swarrow \frac{1}{2} CO \searrow$ CH_2-CH_2-COOH $+ \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2} CO_2$	$CH \equiv CH +$ $\swarrow + 2CO \quad \searrow + 3CO$ $\rightarrow (+ 2CH_3OH) \quad (+ H_2 + 2CH_3OH)$ $\downarrow$ $CH_2-COOCH_3$ $$ $CH_2-COOCH_3$ $\downarrow + 4H_2$ CH_2OH $$ CH_2 $$ CH_2 $$ CH_2OH $\downarrow$ $COOCH_3$ $$ CH_2 $$ CH_2 $$ CO $$ CH_2 $$ CH_2 $$ $COOCH_3$ $\leftarrow (+ 2CH_3OH)$

Se si confrontano le due sintesi del succinato di metile e del γ -chetopimelato di metile, si osserva che il processo da noi proposto impiega CO , invece di formaldeide, ed evita il consumo di idrogeno per la saturazione del triplo legame.

Per la sintesi del γ -chetopimelato in una sola fase con il nostro procedimento sarebbe estremamente interessante poter elevare le rese oltre il massimo da noi riscontrato che non raggiunge il 20% del teorico.

Si deve però tener presente la possibilità di trasformare l'acido succinico (che è il principale prodotto della nostra reazione) in acido γ -chetopimelico. Sono già state proposte numerose applicazioni di questo acido per la produzione di plastificanti e di prodotti di condensazione ad alto peso molecolare.

Pure interessante potrà essere lo studio della deidrogenazione del succinato di metile a maleato di metile, prodotto suscettibile di notevoli applicazioni.

Anche i derivati dell'acido succinico potranno avere nuove applicazioni se il loro prezzo, mediante i nuovi procedimenti di sintesi, potrà essere abbassato al di sotto di tutti gli altri acidi dicarbossilici a più di due atomi di carbonio.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
24 novembre 1951.

G. NATTA e P. PINO

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. REPPE: « Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds » - Berlin 1949.
- (2) G. NATTA, P. PINO, *La Chimica e l'Industria*, 31, 245 (1949); Brevetto Svizzero Ges. N. 46197 del 24.VI.1949.
- (3) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, *Gazz. Chim. Ital.* 80, 680 (1950); P. PINO, R. ERCOLI, E. MANTICA, *Gazz. Chim. Ital.* 81, 635 (1951).
- (4) G. NATTA, P. PINO, R. ERCOLI: « Researches on the synthesis of oxygen containing organic compounds from unsaturated organic compounds and carbon monoxide in the presence of cobalt catalysts » - Comunicazione presentata al XII Congresso internazionale di chimica - New York 1951.
- (5) La presenza di acido fumarico fra i prodotti di reazione della sintesi catalitica degli esteri acrilici era stata già osservata da WRESCHKY (*B.I.O.S./D.O.C.S./3059/2422/18*) cfr. anche *B.I.O.S. Report* 1811, p. 14), ma secondo tale autore esso non si sarebbe formato nella reazione, ma nella successiva saponificazione alcalina dei prodotti secondari.
- (6) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, *La Chimica e l'Industria*, 32, 201 (1950).