



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101983900003169
Data Deposito	25/03/1983
Data Pubblicazione	25/09/1984

Titolo

NUOVI CATALIZZATORI PER LA CARBONILAZIONE DI ALOGENURI ORGANICI, PROCESSO PER LA LORO PREPARAZIONE E RELATIVO PROCESSO DI CARBONILAZIONE

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"CATALIZZATORI PER LA CARBONILAZIONE DI ALOGENURI ORGANICI, PROCESSO PER LA LORO PREPARAZIONE E RELATIVO PROCESSO DI CARBONILAZIONE"

a nome: MONTEDISON S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31

Inventori designati: Marco FOA', Andrea GARDANO, Franco FRANCALANCI, Pietro TUNDO.

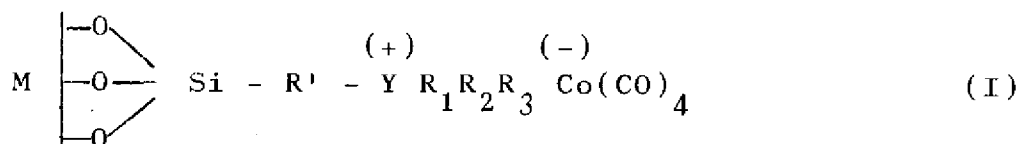
Depositata il: 25 MAR. 1983

20283A/83

* * * * *

Riassunto

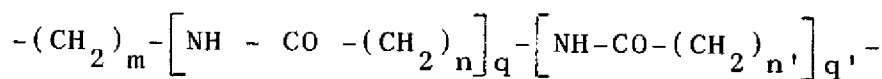
L'invenzione riguarda catalizzatori di carbonilazione di alogenuri organici. Questi catalizzatori hanno la seguente formula:



dove M è un supporto inorganico scelto fra la silice e l'allumina;

Y è un atomo di fosforo o azoto;

R' è un raggruppamento di formula:



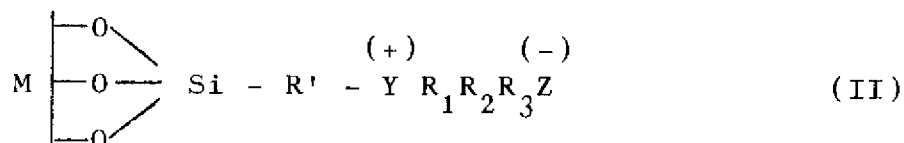
con m compreso fra 3 e 10

n e n', uguali o diversi, compresi fra 2 e 10

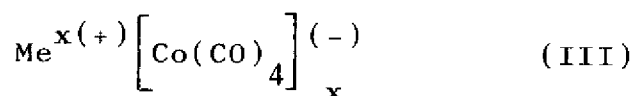
q e q', uguali o diversi, compresi fra 0 e 1;

R_1 , R_2 e R_3 , quando Y è un atomo di fosforo, rappresentano gruppi alchilici, uguali o diversi, aventi da 1 a 16 atomi di carbonio e, quando Y è un atomo di azoto, hanno lo stesso significato oppure $NR_1R_2R_3$ rappresenta una base azotata ciclica.

Questi catalizzatori vengono preparati facendo reagire, in atmosfera di gas inerte, un composto di formula (II)



dove M, R' , Y, R_1 , R_2 e R_3 hanno il significato dato in precedenza mentre Z è un gruppo scelto fra Cl, Br, I, $O-SO_2CH_3$ e $O-SO_2$ -p-tolile con una soluzione in solvente alcolico di un sale dell'idrocarbonile di cobalto di formula (III):



dove Me è un metallo avente la valenza x.

* * * * *

La presente invenzione ha per oggetto nuovi catalizzatori per la carbonilazione di alogenuri organici, un processo per la loro preparazione e un processo di carbonilazione che impiega tali catalizzatori. Più precisamente essa si riferisce a catalizzatori contenenti cobalto, insolubili nel mezzo di reazione, adatti per la carbonilazione di alogenuri organici.

E' noto che i sali dell'idrocarbonile di cobalto, ad

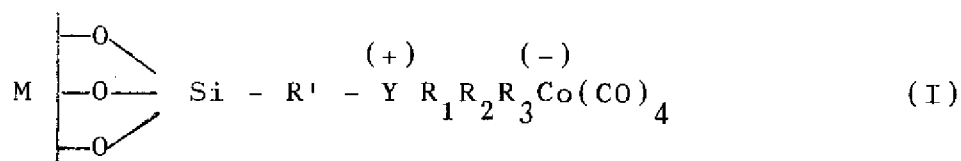
esempio NaCo(CO)_4 e $\text{Mn}[\text{Co(CO)}_4]_2$, catalizzano la carbonilazione di alogenuri organici ad esteri in solventi alcolici. Poichè questi catalizzatori sono solubili nell'ambiente reazionale, è difficile separarli a fine reazione ed è quindi difficile riciclarli ad una operazione successiva di carbonilazione.

Uno scopo della presente invenzione è di fornire catalizzatori per la carbonilazione di alogenuri organici, insolubili nell'ambiente reazionale, che, vista la loro insolubilità, possono essere facilmente separati dall'ambiente reazionale, a fine reazione, e quindi essere riciclati ad un'operazione di carbonilazione successiva.

Un altro scopo è di fornire un processo per la preparazione dei suddetti catalizzatori.

Un altro scopo è di fornire un processo per la carbonilazione di alogenuri organici facendo uso dei suddetti catalizzatori.

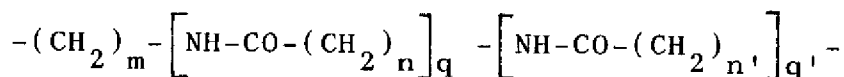
Il primo di questi scopi è raggiunto dai catalizzatori di carbonilazione di alogenuri organici, oggetto della presente invenzione, che sono caratterizzati dal fatto di avere la seguente formula:



dove M è un supporto inorganico scelto fra la silice e l'alumina;

Y è un atomo di fosforo o azoto;

R' è un raggruppamento di formula:



con m compreso fra 3 e 10

n e n', uguali o diversi, compresi fra 2 e 10

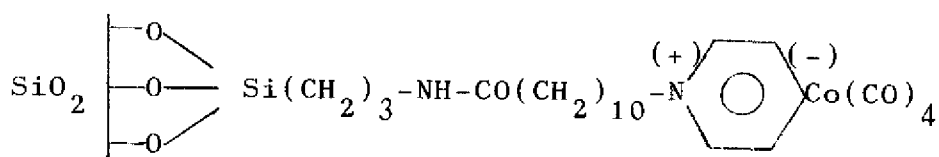
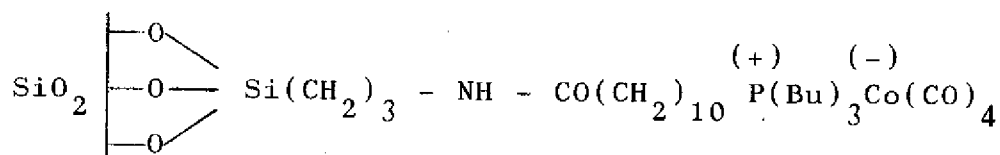
q e q', uguali o diversi, compresi fra 0 e 1;

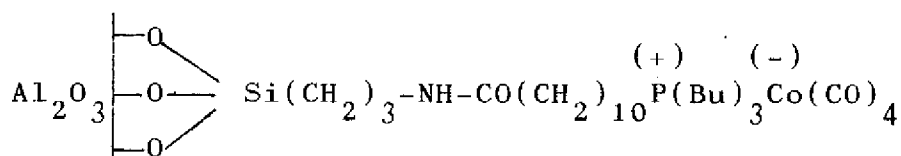
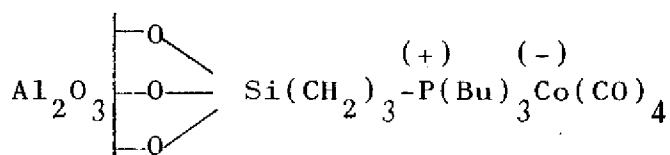
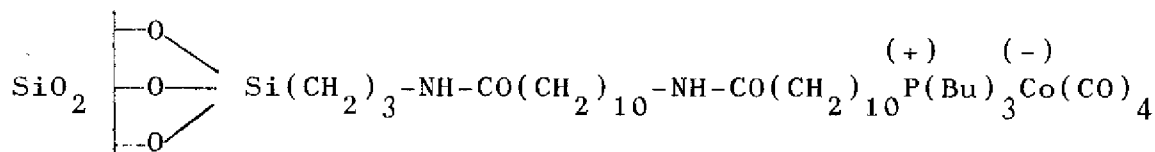
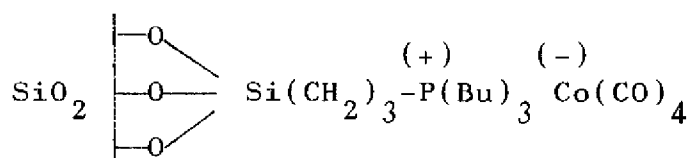
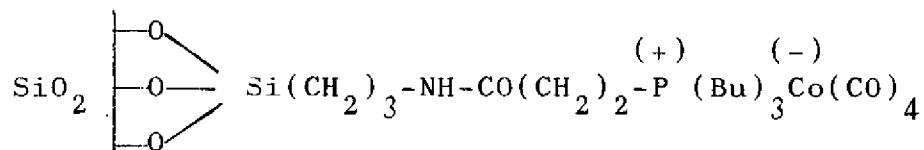
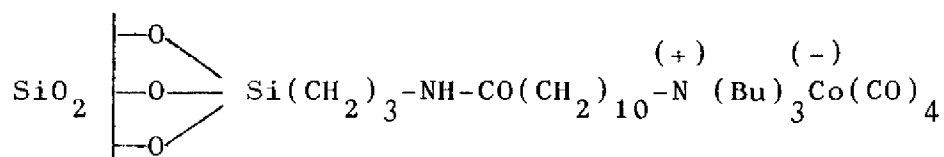
R₁, R₂ e R₃, quando Y è un atomo di fosforo, rappresentano gruppi alchilici, uguali o diversi, aventi da 1 a 16 atomi di carbonio e quando Y è un atomo di azoto hanno lo stesso significato oppure NR₁R₂R₃ rappresenta una base azotata ciclica.

Comunemente la base azotata ciclica contiene fino a 16 atomi di carbonio; può essere ad esempio piridina o chinolina.

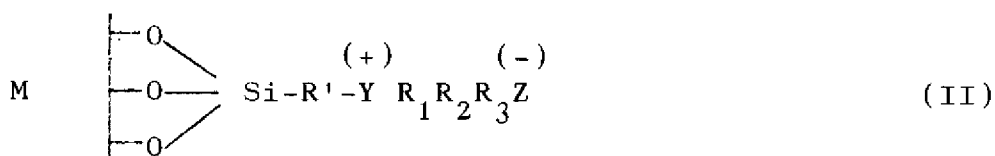
Questi composti (I) sono di per sè nuovi.

Fra i catalizzatori della presente invenzione, si possono citare, ad esempio:





I catalizzatori oggetto della presente invenzione possono essere preparati a partire dai composti di formula (II):

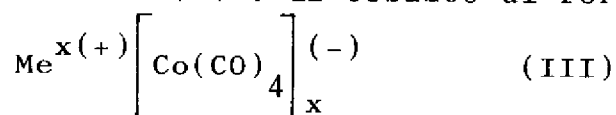


dove M, R', Y, R₁, R₂ e R₃ hanno il significato dato in prece-

denza mentre Z è un gruppo scelto fra Cl, Br, I, $O-SO_2CH_3$ e $O-SO_2$ -p-tolile.

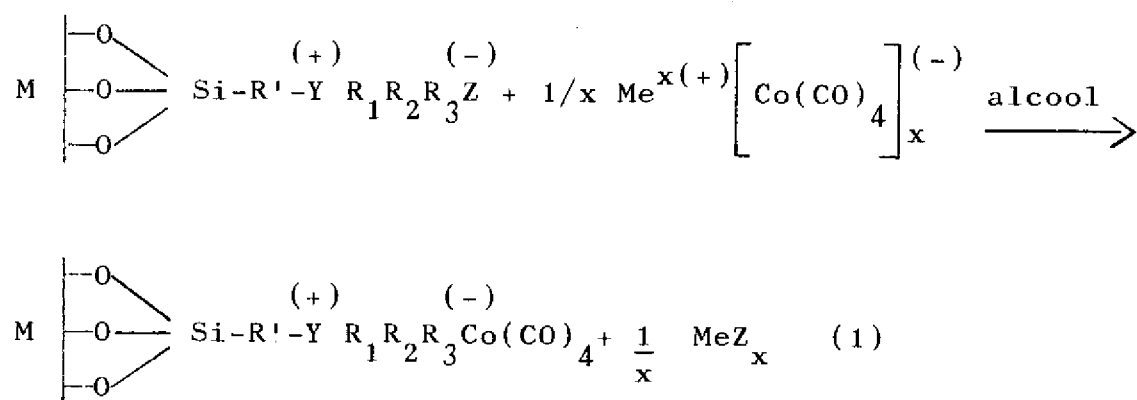
Questi composti sono di per sè noti e sono descritti, assieme al loro metodo di preparazione, in Chem. Com. 1977, p. 641; J.A.C.S. 1979, 101, p. 6606 e J.A.C.S. 1982, 104, p. 6551.

La preparazione dei catalizzatori (I) avviene per reazione dei composti (II) con una soluzione alcolica di un sale dell'idrocarbonile di cobalto di formula (III):



dove Me sta per un metallo avente la valenza x. Me può essere ad esempio un metallo alcalino, in particolare sodio o potassio, ammonio, cobalto, manganese e ferro.

La reazione avviene secondo l'equazione (1):

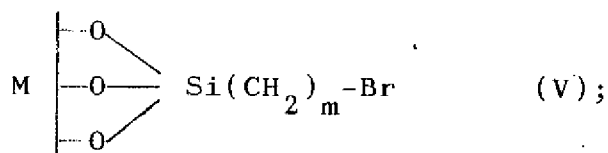


Il solvente alcolico usato è preferibilmente un alcanolo avente da 1 a 5 atomi di carbonio e, più preferibilmente, un alcanolo avente da 1 a 4 atomi di carbonio. Particolarmente adatti sono il metanolo e l'etanolo.

Data la sensibilità dei composti (III) agli agenti ossidanti, la reazione (1) viene condotta in atmosfera di gas inerte: gas adatti allo scopo sono ad esempio N_2 , Ar, CO e CO_2 .

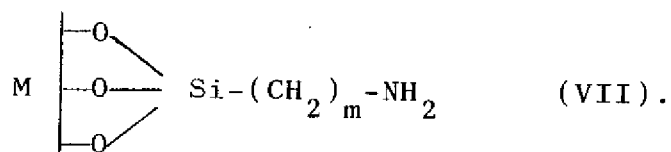
Il rapporto usato fra il composto di formula (II) e il sale dell'idrocarbonile di cobalto di formula (III) può essere stechiometrico secondo l'equazione (1). Tuttavia per rendere la reazione più veloce è preferibile usare una quantità del composto (II) pari a 1,2-10 volte la quantità stechiometrica. Con un tale eccesso del composto (II), la reazione è completa in pochi minuti, anche operando a temperatura ambiente, ed è accelerata dall'aumento della temperatura; si opera di preferenza fra 20 e 50°C.

I composti (II) vengono preparati per trattamento di un gel di silice o allumina con un opportuno alchiltrialcossi silano. Per composti di formula (II) con $q=q_1=0$ si usano per funzionalizzare la silice o l'allumina alchilalcossi silani aventi in catena un alogeno del tipo $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_m-Br$ (IV): si ottengono in questo modo composti di formula:

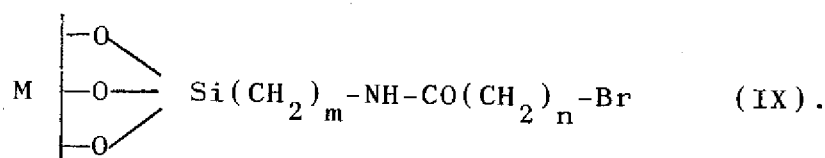


il successivo trattamento con fosfine o ammine terziarie o con basi azotate cicliche porta alla sintesi dei composti di for-

mula (II). Per composti di formula II in cui $q = 1$ e $q' = 0$ si usano trialcossi alchil silani recanti in catena un gruppo amminico del tipo $(C_2H_5O)_3 Si(CH_2)_m - NH_2$ (VI) per funzionalizzare la silice o l'allumina ottenendo composti del tipo

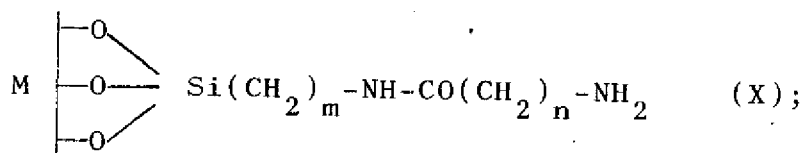


Il composto ottenuto è trattato con un cloruro acido avente un alogeno in catena: $Cl-CO-(CH_2)_n - Br$ (VIII) ottenendo composti

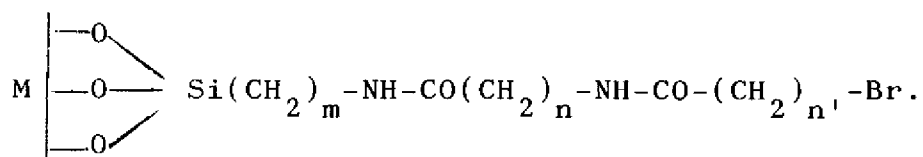


Il successivo trattamento del composto (IX) con ammine o fosfine terziarie o con basi azotate cicliche porta alla formazione dei composti di formula II.

Per la preparazione dei composti di formula II in cui $q = q' = 1$ i composti di formula (IX) vengono trasformati in:



per reazione con un composto di formula (VIII) si ottengono composti:



Il trattamento successivo con ammine o fosfine terziarie o con basi azotate cicliche porta alla formazione dei composti di formula II.

I sali dell'idrocarbonile di cobalto (III) possono essere preparati con tecniche note. Ad esempio il sale di manganese dell'idrocarbonile di cobalto può essere ottenuto da un sale di cobalto (ad esempio il cloruro, il solfato o il bromuro), una lega Fe-Mn contenente circa 80% in peso di manganese e promotori solforati (ad esempio il solfuro e il tiosolfato di sodio). Si opera in un alcool (ad esempio il metanolo o l'etanolo), a pressione di CO compresa fra 1 e 20 atmosfere e a temperature comprese fra 10 e 80°C. La lega ferro-manganese viene preventivamente macinata in modo che passi per un vaglio di almeno 5.000 maglie/cm². La concentrazione del sale di cobalto nella soluzione è compresa fra 0,3 e 1 mole/litro. Per ogni mole di sale di cobalto si impiegano da 1,5 a 3 moli di Mn sotto forma di lega Fe/Mn. I promotori solforati vengono impiegati in quantità da 0,01 a 0,1 mole per mole di sale di cobalto. La durata della reazione è di almeno 2-3 ore.

Il sale di cobalto dell'idrocarbonile di cobalto può essere ottenuto da Co₂(CO)₈ attraverso la reazione di dispropor-

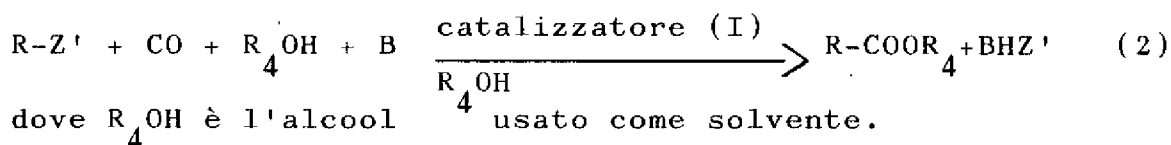
zionamento in ambiente alcolico e, preferibilmente, basico.

Il sale di sodio dell'idrocarbonile di cobalto può essere ottenuto da $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ attraverso la riduzione con amalgama di sodio in solvente eterico (comunemente tetraidrofurano).

Fa pure oggetto della presente invenzione un procedimento per la carbonilazione ad esteri, di alogenuri organici di formula R-Z' in cui R rappresenta un gruppo idrocarbिलico alifatico, aliciclico, arilalchilico o eteroarilalchilico avente fino a 16 atomi di carbonio, anche sostituito con gruppi inerti nelle condizioni di reazione, e Z' rappresenta un alogeno scelto fra Cl, Br e I.

La carbonilazione avviene mediante reazione di RZ' con CO in solvente alcolico, in presenza di un agente basico B scelto fra i carbonati e i bicarbonati alcalini e alcalino terrosi; la temperatura è compresa fra 20 e 90°C e la pressione di CO è compresa fra 1 e 60 atmosfere. Il processo è caratterizzato dal fatto che come catalizzatore di carbonilazione si usa un composto di formula (I).

La reazione è rappresentata di seguito:



Il radicale R può essere sostituito con uno o più gruppi inerti (ad esempio da uno a tre) nelle condizioni di reazione; questi gruppi possono essere uguali o diversi. Questi gruppi

sono in particolare un gruppo alchilico, un gruppo arilico, un etere, un tioetere, un nitrile, un alogenuro, un estere, un gruppo amidico, un gruppo chetonico.

Più comunemente questi gruppi sono un gruppo alchilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo arilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo etere OR_5 in cui R_5 è un radicale idrocarbilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo tioetere SR_5 in cui R_5 ha il significato dato sopra, un nitrile, un alogenuro, un estere $COOR_5$ in cui R_5 ha il significato dato sopra, un gruppo amidico, un gruppo chetonico.

Il solvente alcolico è preferibilmente un alcanolo avente da 1 a 5 atomi di carbonio e più preferibilmente un alcanolo avente da 1 a 4 atomi di carbonio. Particolarmente idonei sono il metanolo e l'etanolo. E' conveniente usare lo stesso alcool nella reazione di preparazione del catalizzatore (I) e nella reazione di carbonilazione. La base B è preferibilmente un carbonato o un bicarbonato di sodio o di potassio.

La base è aggiunta in rapporto almeno stechiometrico rispetto all'alogenuro $R-Z'$; preferibilmente si usa una quantità di base pari a 1,1-2 volte la quantità stechiometrica.

I catalizzatori (I) vengono aggiunti in quantità pari a $1/10 - 1/500$ di mole per mole di alogenuro $R-Z'$.

L'alogenuro $R-Z'$, a secondo dei casi, viene aggiunto grada-

tamente nel tempo all'ambiente reazionale o in una sola volta. La sua concentrazione nel solvente alcolico è ad esempio compresa fra 10 e 40% in peso.

La temperatura è preferibilmente compresa fra 30 e 80°C.

La pressione dell'ossido di carbonio varia da 1 a 60 atmosfere a seconda del substrato organico da carbonilare.

La reazione si completa in un tempo compreso tra 2 e 24 ore, a seconda delle condizioni parametriche e del substrato organico utilizzato.

Fra gli alogenuri organici che possono essere carbonilati con i catalizzatori oggetto della presente invenzione si possono citare ad esempio il cloroacetato di metile e di etile, il cloroacetonitrile, il cloruro e il bromuro di benzile, il cloruro di benzile sostituito con un gruppo metile, metossi, alogeno, ciano o $-COOCH_3$, l' α clorometil naftalene, gli α - α' dicloro xileni, il 2-clorometiltiofene, il 2-clorometilfurano, il 3-clorometilbenzotiofene, la 3-clorometilpiridina, l' α cloro e l' α bromo feniletano, l'1-iodoottano.

Gli esteri ottenuti per carbonilazione e gli acidi che se ne possono ricavare trovano svariati impieghi, in particolare come intermedi per diverse sintesi organiche. Ad esempio gli esteri dell'acido malonico sono impiegati come intermedi per farmaceutici e coloranti e gli esteri dell'acido fenilacetico trovano impiego nel campo dei profumi.

Secondo un pratico modo di procedere, l'invenzione può essere attuata come segue: i composti di formula (II) vengono messi a contatto in atmosfera inerte e alla temperatura prescelta con la soluzione alcolica del sale dell'idrocarbonile di cobalto (III). Il procedere della formazione dei composti di formula (I) viene determinata, mediante spettroscopia infrarossa, dalla progressiva scomparsa nella soluzione alcolica della banda caratteristica dello ione Co(CO)_4^- (ad esempio circa 1900 cm^{-1} in metanolo) e dalla progressiva comparsa di tale banda nella fase insolubile in alcool (circa 1890 cm^{-1}).

I catalizzatori (I) così formati sono facilmente separati dal solvente alcolico, ad esempio per filtrazione o decantazione. Alternativamente, se si vuole procedere alla carbonilazione, la separazione dei composti I non è necessaria e, nello stesso reattore in cui è avvenuta la reazione di formazione del catalizzatore, si può procedere alla carbonilazione, previa aggiunta dell'agente basico e dell'alogenato R-Z' alla temperatura prescelta e con la pressione di CO prescelta. La cessazione dell'assorbimento di CO indica la fine della reazione di carbonilazione.

La separazione del catalizzatore a fine reazione viene fatta, quando si opera in discontinuo, per semplice filtrazione o decantazione. Il catalizzatore recuperato, eventualmente lavato con acqua per l'eliminazione dei sali inorganici

e quindi con alcool, può essere riciclato ad un'ulteriore operazione di carbonilazione. Alternativamente, prima di ogni riciclo, si può procedere al trattamento del catalizzatore con un'aliquota del composto (III) per reintegrare il catalizzatore consumato. Dopo un certo numero di cicli, si procede alla rigenerazione dei composti (II) del catalizzatore esausto per trattamento con HZ in soluzione acquosa. In questo modo si ottiene nella fase acquosa acida il cobalto sotto forma di sale bivalente mentre il composto (II) insolubile viene filtrato o decantato e successivamente lavato con acqua e alcool, dopodichè può essere riutilizzato per la preparazione del catalizzatore (I).

La separazione dei prodotti di carbonilazione dalla miscela di reazione avviene, dopo il recupero del catalizzatore (I), con tecniche convenzionali, quali, ad esempio, la distillazione frazionata. Alternativamente il grezzo di reazione, dopo separazione del catalizzatore, può essere sottoposto ad idrolisi alcalina per trasformare l'estere in sale dell'acido corrispondente. L'estrazione con etere della fase alcalina permette la separazione dei composti neutri mentre per acidificazione della fase alcalina e per estrazione con etere, si recupera l'acido.

I principali vantaggi della presente invenzione vengono riassunti di seguito:

- vista la sua insolubilità nell'ambiente reazionale, il catalizzatore può essere facilmente recuperato alla fine di un'operazione di carbonilazione e riciclato ad un'operazione successiva, con ovvii vantaggi per quanto riguarda la cataliticità della reazione di carbonilazione;
- l'uso dei catalizzatori della presente invenzione può permettere l'impiego della tecnica delle reazioni in continuo;
- l'assenza di composti solubili di cobalto nell'ambiente alcolico di reazione porta a notevoli semplificazioni nella lavorazione del grezzo di carbonilazione.

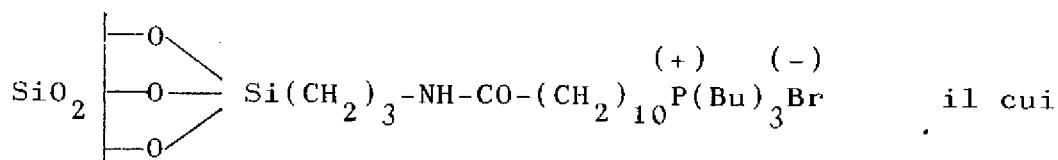
I seguenti esempi vengono forniti allo scopo di meglio illustrare il concetto inventivo del presente trovato.

ESEMPIO 1

In un pallone da 50 ml, munito di agitatore magnetico e termometro, vengono introdotti sotto battente di N_2 , ml 9,3 di metanolo e 0,7 ml di una soluzione metanolica contenente il sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto. Tale soluzione, che ha un contenuto in cobalto come $Co(CO)_4^-$ pari a 2,2 g/100 ml, è stata preparata per reazione a 25-30°C, in atmosfera di CO, di una soluzione di 20 g di $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 180 ml di CH_3OH , contenente 0,6 g di $Na_2S \cdot 9H_2O$ e 1,5 g di $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, con 10 g di lega Mn/Fe (contenente circa 80% in peso di Mn) finemente polverizzata, sotto vigorosa agitazione.

In questo modo sono stati introdotti globalmente nel reattore 0,26 m moli di $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

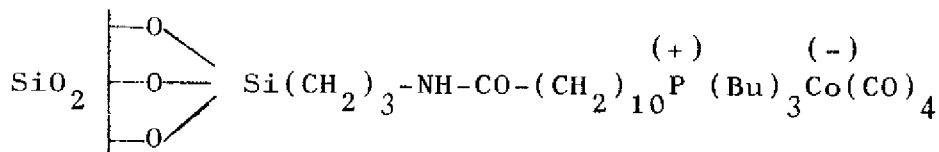
Alla soluzione metanolica vengono aggiunti 0,6 g di



contenuto in sale di fosfonio è di 0,52 m moli/gr. pari a un totale di 0,312 m moli. Il rapporto molare tra la silice funzionalizzata e lo ione $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ è di 1,2.

La sospensione viene agitata a temperatura ambiente in atmosfera di N_2 per 10-15 minuti, ossia per il tempo necessario alla completa scomparsa della banda infrarossa caratteristica del $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (circa 1900 cm^{-1}) nella soluzione metanolica.

L'esame infrarosso del solido ottenuto dopo filtrazione, lavaggio ed essiccamento sotto vuoto, conferma la formazione del composto

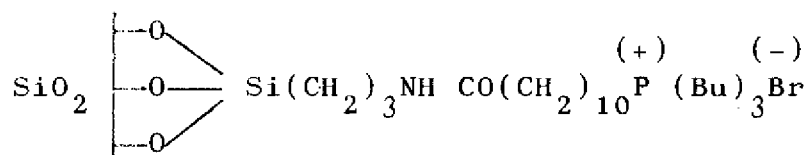


data la presenza della banda infrarossa caratteristica dello ione $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

L'analisi del cobalto conferma inoltre che nel solido è presente tutto il cobalto che inizialmente era in soluzione.

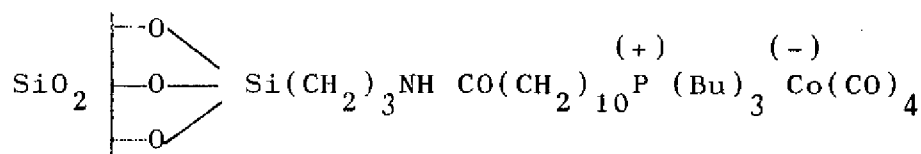
ESEMPIO 2

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità vengono introdotti 10 ml di metanolo e 0,07 g di $\text{NaCo}(\text{CO})_4^-$ (0,36 m moli). Alla soluzione, mantenuta a 25°C, viene aggiunto 1 g di silice funzionalizzata:



il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,52 m moli/g.

Dopo agitazione della sospensione per 10-15 minuti si ha completa scomparsa nella soluzione della banda infrarossa, caratteristica dello ione $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.



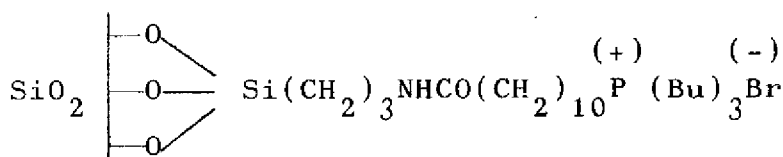
viene separato per filtrazione in atmosfera di N_2 , lavato con metanolo ed essiccato sotto vuoto.

L'esame infrarosso del solido e la determinazione del suo contenuto in cobalto confermano qualitativamente e quantitativamente la presenza dello ione $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ nella fase solida.

ESEMPIO 3

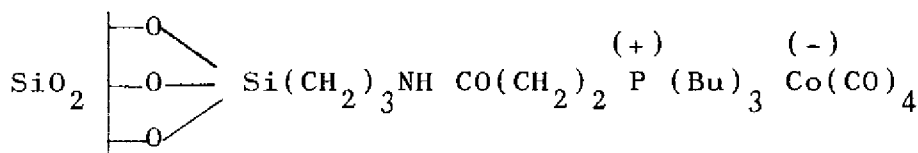
Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità vengono introdotti 20 ml di etanolo e 0,1 g di $\text{Co}(\text{CO})_8$ (0,58 m equivalenti).

Si aggiungono quindi 1,4 g di silice funzionalizzata



il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0.52 m moli/gr.

Con le modalità sopra descritte viene isolato e caratterizzato



ESEMPIO 4

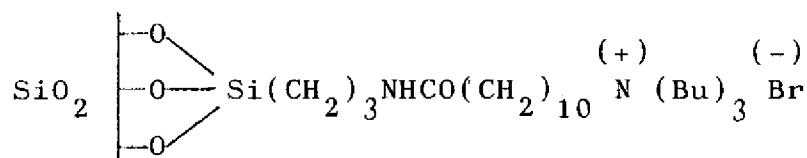
In un pallone da 250 ml, munito di agitatore magnetico e termometro, si introducono in atmosfera di N_2 , 91 ml di etanolo e 9 ml di una soluzione contenente il sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto.

Tale soluzione che ha un contenuto in Co come $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ pari a 2 g/100 ml, è stata preparata per reazione a 25-30°C in atmosfera di CO, di una soluzione di 20 g di $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 180 ml di etanolo contenente 0,6 g di $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con 20 g di lega Mn/Fe (contenente circa 80% in peso di Mn) finemente polverizzata, sotto vigorosa agitazione.

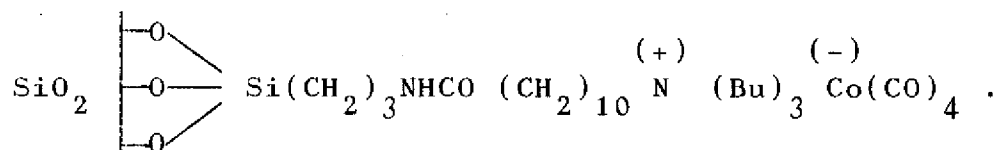
Globalmente sono state introdotte 3 m moli di $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Alla soluzione etanolica si aggiungono 17,5 g di silice

funzionalizzata



il cui contenuto in sale di ammonio è di 0,35 m moli/gr. Dopo agitazione della sospensione per 10-15 minuti si ha completa scomparsa nella soluzione della banda caratteristica dello ione $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. L'analisi infrarossa del solido e il suo contenuto in cobalto mostrano che si è formato



La sospensione così ottenuta viene caricata in atmosfera di azoto in una autoclave agitata del volume di 1 litro. Si aggiungono quindi 41 g di cloroacetato di etile (335 m moli) e 36 g di Na_2CO_3 . L'autoclave viene lavata con CO e quindi si porta la pressione di questo gas a 15 atm riscaldando a 80°C. Si lascia in agitazione per 12 ore mantenendo la pressione a 15 atm con caricamenti successivi di CO. A fine prova si filtra il solido contenente il catalizzatore e i sali inorganici.

Il solido filtrato, dopo lavaggio con etanolo e acqua, può essere utilizzato per una successiva carbonilazione.

La soluzione etanolica separata viene distillata ottenendo 51 g di dietil molonato (con resa del 95,2% sull'alogeno-

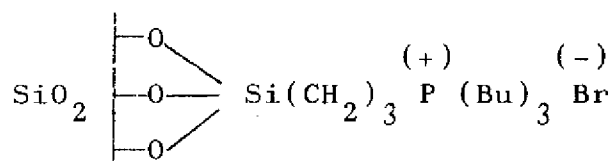
ro).

ESEMPIO 5

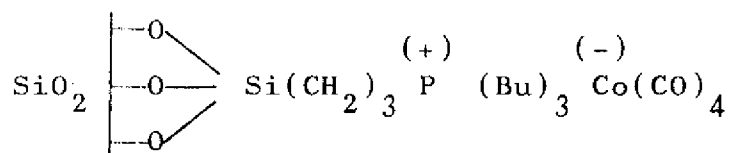
Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità, vengono aggiunti 9,7 ml di metanolo e 0,3 ml di una soluzione metanolica di sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto aventi le caratteristiche descritte nell'esempio 1.

In totale vengono introdotti 0,11 m moli di $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Alla soluzione metanolica vengono aggiunti 0,7 g di silice funzionalizzata



il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,34 m moli/gr. Operando come nell'esempio 1 viene isolato e caratterizzato

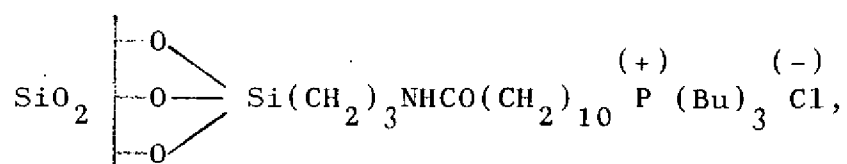


ESEMPIO 6

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità si aggiungono 9,7 ml di metanolo e 0,3 ml di una soluzione metanolica di sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto avente le caratteristiche descritte nell'esempio 1. In totale si introducono 0,11 m moli di $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

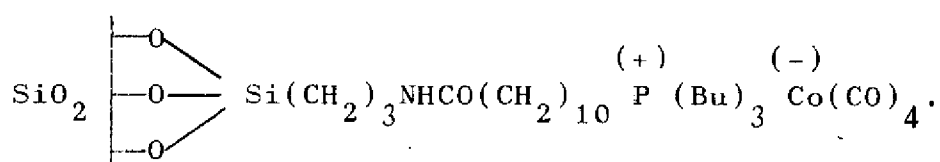
Alla soluzione metanolica vengono aggiunti 0,6 g di sili-

ce funzionalizzata



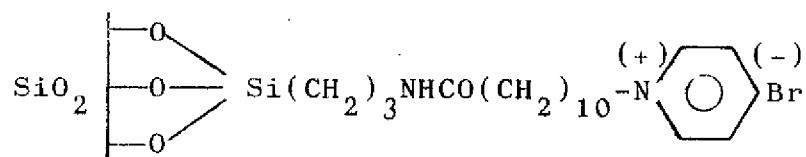
il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,58 m moli /g.

Operando come nell'esempio 1 viene isolato

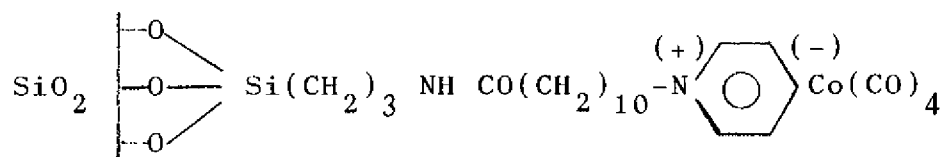


ESEMPIO 7

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità si introducono 9,7 ml di metanolo e 0,3 ml di soluzione del sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto avente le caratteristiche già descritte nell'esempio 1. Alla soluzione metanolica vengono aggiunti 1,5 g di silice funzionalizzata

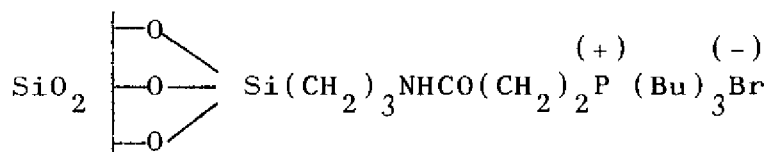


il cui contenuto in sale di ammonio è di 0.6 m moli/g. Operando come descritto nell'esempio 1 viene isolato e caratterizzato

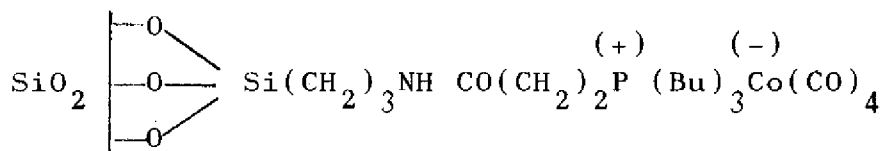


ESEMPIO 8

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità si introducono 10 ml di metanolo e 0,020 mg di $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. Alla soluzione metanolica si aggiungono 1,7 g di silice funzionalizzata



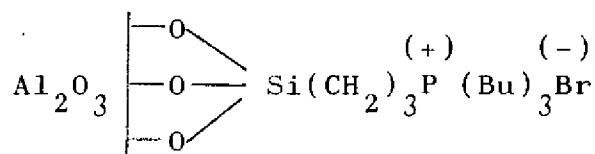
il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,18 m moli/g. Operando come nell'esempio 1 viene isolato e caratterizzato



ESEMPIO 9

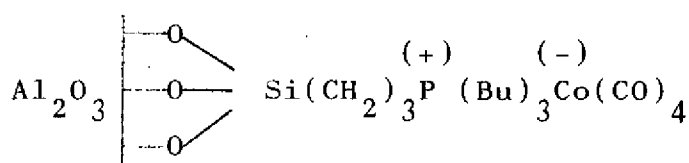
Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità si introducono 9,7 ml di metanolo e 0,3 ml della soluzione del sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto descritto nell'esempio 1.

Alla soluzione metanolica si aggiungono gr 1 di allumina funzionalizzata



il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,31 m moli/g.

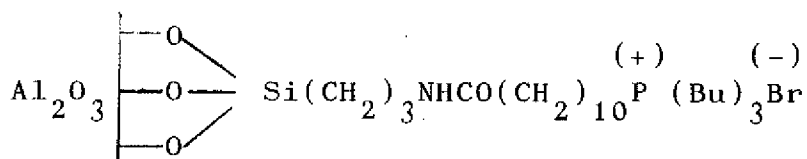
Operando come nell'esempio 1, viene isolato e caratterizzato



ESEMPIO 10

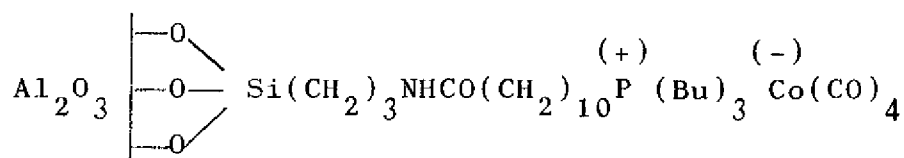
Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 e con le stesse modalità vengono aggiunti 9,6 ml di metanolo e 0,4 ml della soluzione di Mn dell'idrocarbonile di cobalto descritta nell'esempio 1.

Alla soluzione vengono aggiunti 2 g di allumina funzionalizzata



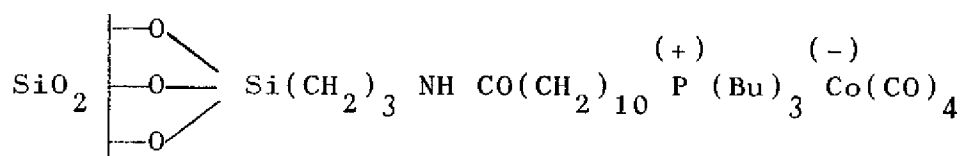
il cui contenuto in sale di fosfonio è di 0,15 m moli/g.

Operando come nell'esempio 1 viene isolato e caratterizzato



ESEMPIO 11

Il composto



preparato nell'esempio 1 viene sospeso sotto battente di CO (a pressione atmosferica) in 10 ml di metanolo in un reattore agitato munito di termometro e di setto filtrante.

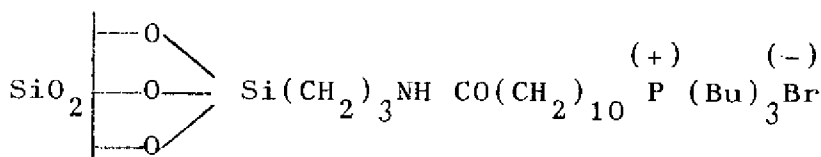
A questa sospensione si aggiungono 2 g di K_2CO_3 . Si porta quindi la temperatura a 55°C e si aggiungono 1,65 g di cloruro di benzile. La miscela viene agitata per 5 ore. Quindi si raffredda a temperatura ambiente e il solido viene filtrato e lavato con metanolo, con acqua e, ancora, con metanolo.

Al solido rimasto nel reattore, sempre in atmosfera di CO, vengono aggiunti 10 ml di metanolo e 2 g di K_2CO_3 . Si riporta la temperatura a 55°C e si caricano g 1,65 di cloruro di benzile. Dopo 5 ore di agitazione si procede alla filtrazione e al lavaggio del solido come sopra descritto e quindi con le stesse modalità si procede ad un altro ciclo di carbonilazione usando 10 ml di CH_3OH , 2 g di K_2CO_3 e 1,65 g di cloruro di benzile.

Alla fine del terzo ciclo di carbonilazione si filtra la miscela di reazione e il solido è lavato con metanolo. Le soluzioni metanoliche ottenute nei tre cicli di carbonilazione vengono riunite.

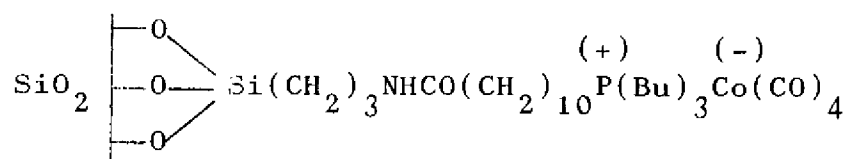
Il grezzo versato in acqua viene estratto con etere etilico e la quantità di fenilaceto di metile presente nel grezzo di reazione viene determinata via gas cromatografica. La quantità ottenuta è di g 4,6 pari ad una resa del 77,6% sul cloruro di benzile introdotto. Il solido rimasto dopo il 3° ciclo di carbonilazione viene sospeso in acqua e trattato con HBr acquoso fino a reazione acida. Si agita la sospensione per circa 15 minuti. Quindi il solido viene filtrato e lavato con acqua e poi con acetone.

Dopo essiccamento sotto vuoto si recuperano g 0,56 di



Essi vengono aggiunti con le stesse modalità descritte nell'esempio 1 ad una soluzione metanolica costituita da 9,3 ml di metanolo e 0,7 ml della soluzione di sale di Mn dell'idrocarbonile di cobalto descritta nell'esempio 1.

Procedendo come sopra descritto si ottiene una sospensione metanolica di

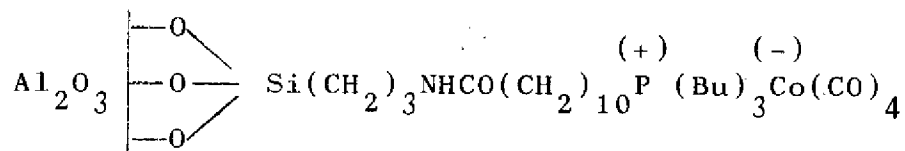


A tale sospensione posta sotto battente di CO vengono aggiunti 2 g di K_2CO_3 . Quindi a 55°C si aggiungono 1,65 g di cloruro di benzile.

Operando con le stesse modalità sopra descritte si ottiene un grezzo di carbonilazione contenente g 1,39 di fenilacetato di metile (con resa del 71% sull'alogenuro).

ESEMPIO 12

Nell'apparecchiatura dell'esempio precedente il composto



preparato nell'esempio 10 viene sospeso in atmosfera di CO in 10 ml di metanolo. Alla sospensione si aggiungono 1,5 g di K_2CO_3 e a 55°C , 1,1 g di cloruro di benzile. La miscela è agitata per 3 ore e quindi riportata a temperatura ambiente. Il solido viene filtrato e lavato con metanolo, acqua e metanolo.

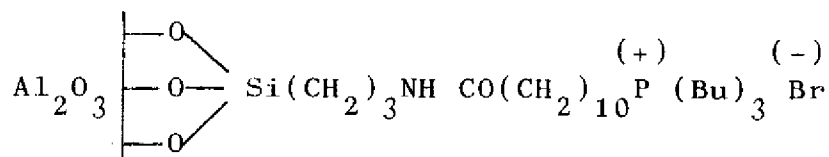
Si procede quindi ad un nuovo ciclo di carbonilazione con le modalità precedenti utilizzando 10 ml di metanolo, 1,5 g di K_2CO_3 e 1,1 g di cloruro di benzile.

Alla fine del secondo ciclo, la miscela di reazione viene

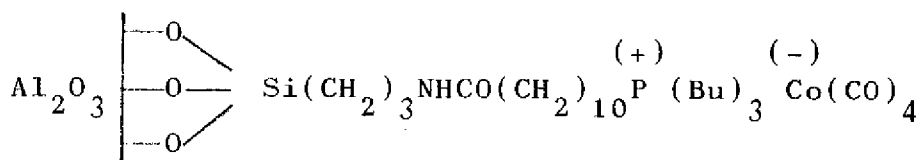
filtrata e il solido lavato come sopra descritto.

I filtrati della prima e seconda carbonilazione vengono trattati e analizzati come descritto nel precedente esempio. Si ottengono g 2,06 di fenilacetato di metile (con resa del 79% sull'alogenuro).

Il solido filtrato viene trattato con HBr acquoso come descritto nel precedente esempio. Dopo lavaggio con acqua ed acetone ed essiccamento si recupera praticamente in modo quantitativo



Tale allumina funzionalizzata viene riusata per preparare



secondo quanto descritto nell'esempio 10.

Questa nuova preparazione di catalizzatore viene usata per un nuovo ciclo di carbonilazione usando le quantità di reagenti e le modalità sopra descritte.

Si ottiene in questo modo g 1,04 di fenilacetato di metile (con una resa dell'80% sull'alogenuro).

ESEMPIO 13

Il catalizzatore preparato nell'esempio 9 viene sospeso in 10 ml di metanolo. Alla sospensione si aggiungono in atmosfera di CO 1,5 g di K_2CO_3 . Si porta la temperatura a 55°C e si addizionano alla miscela agitata g 1,1 di cloruro di benzile. Procedendo secondo le modalità dell'esempio precedente si ottengono g 0,95 di fenilacetato di metile (con una resa del 73% rispetto all'alogenuro).

ESEMPIO 14

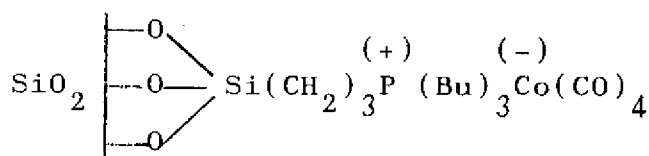
Il catalizzatore preparato nell'esempio 3 viene sospeso in atmosfera di N_2 in 100 ml di etanolo. La sospensione viene caricata in un'autoclave agitata da 1 litro. Si aggiungono quindi 41 g di cloroacetato di etile (335 m moli) e 36 g di Na_2CO_3 .

La reazione di carbonilazione viene condotta secondo le modalità dell'esempio 4.

Si ottengono g. 43,3 di dietil malonato (con una resa dell'80,8% sull'alogenuro).

ESEMPIO 15

Il composto



preparato nell'esempio 5 è stato sospeso in 10 ml di metanolo

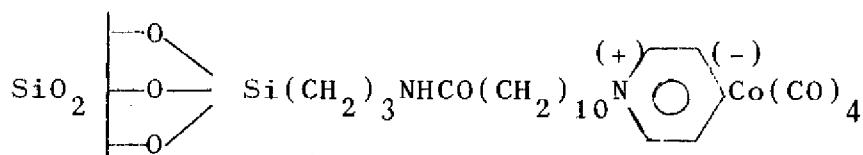
in atmosfera di ossido di carbonio.

Alla sospensione si aggiungono 1,5 g di K_2CO_3 e, a $55^\circ C$, 1,1 g di cloruro di benzile. La miscela di reazione viene agitata per 5 ore.

Nel grezzo di reazione sono presenti g 0,91 di fenilacetato di metile (con una resa del 70% sull'alogenuro).

ESEMPIO 16

Il composto



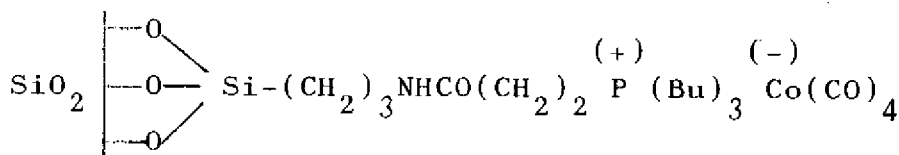
preparato nell'esempio 7 viene sospeso in 10 ml di metanolo.

Alla sospensione posta sotto atmosfera di CO si aggiungono 1,5 g di K_2CO_3 e, a $55^\circ C$, 1,1 g di cloruro di benzile.

La miscela viene agitata per 3 ore. Nel grezzo di reazione sono presenti g 0,57 di fenilacetato di metile (con una resa del 44% sull'alogenuro).

ESEMPIO 17

Il composto

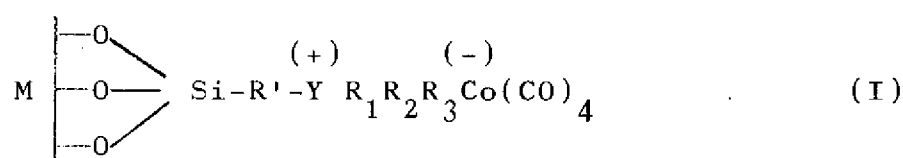


preparato nell'esempio 8 viene usato come catalizzatore nella reazione di carbonilazione di 1,1 g di cloruro di benzile se-

condo le modalità descritte nell'esempio precedente. Nel grezzo di reazione a fine prova sono presenti g 0,71 di fenilacetato di metile (con una resa di 54,2% rispetto all'alogenuro).

RIVENDICAZIONI

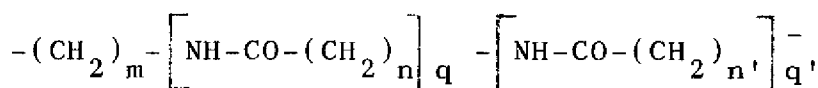
1. Catalizzatori di carbonilazione di alogenuri organici, caratterizzati dal fatto di avere la seguente formula:



dove M è un supporto inorganico scelto fra la silice e l'allumina;

Y è atomo di fosforo o azoto;

R' è un raggruppamento di formula:



con m compreso fra 3 e 10

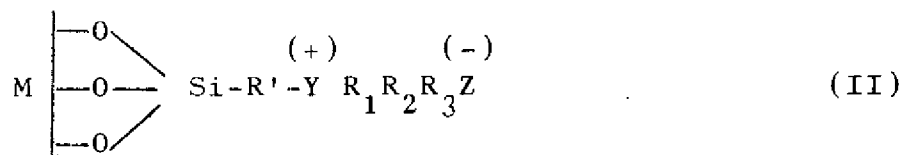
n e n', uguali o diversi, compresi fra 2 e 10

q e q', uguali o diversi, compresi fra 0 e 1;

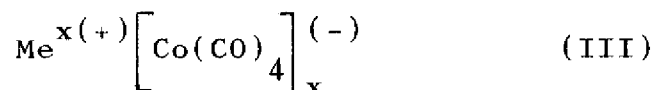
R₁, R₂ e R₃, quando Y è un atomo di fosforo rappresentano gruppi alchilici, uguali o diversi, aventi da 1 a 16 atomi di carbonio e quando Y è un atomo di azoto hanno lo stesso significato oppure NR₁R₂R₃ rappresenta una base azotata ciclica.

2. Procedimento per preparare un catalizzatore (I), secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fa

reagire, in atmosfera di gas inerte, un composto di formula (II):



dove M, R', Y, R₁, R₂ e R₃ hanno il significato dato in precedenza mentre Z è un gruppo scelto fra Cl, Br, I, O-SO₂-CH₃ e O-SO₂-p-tolile con una soluzione in solvente alcolico di un sale dell'idrocarbonile di cobalto di formula (III):



dove Me è un metallo avente la valenza x.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che Me è un metallo alcalino, in particolare sodio o potassio, ammonio, cobalto, manganese o ferro.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 2 o 3 caratterizzato dal fatto che il solvente alcolico è un alcano-
lo avente da 1 a 5 atomi di carbonio.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il solvente alcolico è un alcano-
lo avente da 1 a 4 atomi di carbonio.
6. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni 2-5 caratterizzato dal fatto che il composto (II) viene usa-
to in una quantità pari a 1,2-10 volte la quantità ste-

chiometrica.

7. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni 2-6 caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata a temperature comprese fra 20 e 50°C.
8. Procedimento per la carbonilazione ad esteri, di alogenuri organici di formula R-Z' in cui R rappresenta un gruppo idrocarbilo alifatico, aliciclico, arilalchilico o eteroarilalchilico avente fino a 16 atomi di carbonio, anche sostituito con gruppi inerti nelle condizioni di reazione, e Z' rappresenta un alogeno scelto fra Cl, Br e I mediante reazione di R-Z' con CO in solvente alcolico, in presenza di un agente basico B scelto fra i carbonati e i bicarbonati alcalini e alcalino terrosi, a temperatura compresa fra 20 e 90°C e con una pressione di CO compresa fra 1 e 60 atmosfere, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore di carbonilazione si usa un composto di formula (I) come descritto nella rivendicazione 1.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il solvente alcolico è un alcanoio avente da 1 a 5 atomi di carbonio.
10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il solvente alcolico è un alcanoio avente da 1 a 4 atomi di carbonio.
11. Esteri organici ottenuti con il processo di carbonilazione

di alogenuri organici descritto in una o più delle riven-
dicazioni 8-10.

Milano, 25 MAR. 1983

Bee.Lyl 25 MAR. 1983

MONTEDISON S.p.A.

