



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE



Int. Cl.³: C 07 C 69/007

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑪

626 599

<p>⑰ Numero della domanda: 11178/77</p> <p>⑳ Data di deposito: 13.09.1977</p> <p>㉓ Priorità: 30.09.1976 IT 27824/76</p> <p>㉔ Brevetto rilasciato il: 30.11.1981</p> <p>④⑤ Fascicolo del brevetto pubblicato il: 30.11.1981</p>	<p>⑦③ Titolare/Titolari: Anic S.p.A., Palermo (IT)</p> <p>⑦② Inventore/Inventori: Carlo Neri, San Donato Milanese/Milano (IT) Antonio Esposito, San Donato Milanese/Milano (IT)</p> <p>⑦④ Mandatario: Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich</p>
--	--

⑤④ Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi.

⑤⑦ La preparazione di alcuni diesteri insaturi viene eseguita vantaggiosamente facendo reagire una diolefina coniugata con ossigeno e con un acido carbossilico, in presenza di uno ioduro alcalino od alcalino-terroso che catalizza efficacemente la reazione.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di diesteri insaturi consistente nel far reagire una diolefina coniugata con ossigeno e con un acido carbossilico in presenza di uno ioduro di un metallo alcalino od alcalino terroso.

2. Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta a temperatura compresa fra 50°C e 180°C.

3. Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che la reazione viene preferibilmente condotta a temperatura compresa fra 120°C e 160°C.

4. Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi secondo le rivendicazioni 1, 2 e 3, caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta in presenza del solo acido carbossilico come mezzo solvente.

5. Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 e 4 caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata in presenza di un mezzo solvente inerte scelto tra gli idrocarburi aromatici, alifatici e cicloalifatici.

6. Procedimento per la preparazione di diesteri insaturi secondo le rivendicazioni 1, 2, 3, 4 e 5 caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta ad una pressione non inferiore alla pressione atmosferica.

La presente invenzione concerne un processo per la preparazione di diesteri insaturi, consistente nel far reagire una diolefina coniugata con ossigeno e con un acido carbossilico in presenza di uno ioduro di un metallo alcalino od alcalino terroso.

È noto che si possono fare reagire le diolefine coniugate, particolarmente butadiene, con alogeni o sistemi alogenidrici, a base di cloro e bromo, a dare prodotti alogenossostituiti, a loro volta suscettibili di ulteriori reazioni, ad esempio con sali di acidi carbossilici. Tuttavia le reazioni fino ad ora note presentano numerosi inconvenienti, che ne hanno scoraggiato, per il momento, l'impiego su scala industriale.

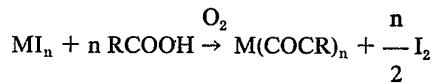
Uno degli ostacoli principali è da ricercarsi nel fatto che alcune delle reazioni note decorrono con un notevole consumo del reattivo alogenante, il quale interviene direttamente secondo la stechiometria della stessa, il che non permette la realizzazione di cicli catalitici.

D'altra parte, anche quando è realizzabile un ciclo catalitico, e questo accade con cloruri e bromuri di rame ad esempio, il prodotto intermedio alogenato non risponde quantitativamente alla successiva reazione con l'acido carbossilico, il che si traduce poi in una diminuzione progressiva del catalizzatore, giacché negli inevitabili ricicli all'alimentazione si ritrova l'intermedio alogenato stesso.

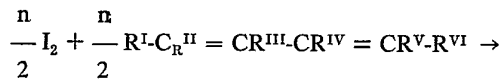
Noi ora abbiamo sorprendentemente trovato che, se la reazione fra diolefina, ossigeno ed acido carbossilico è condotta in presenza di uno ioduro di un metallo alcalino o alcalino terroso, è possibile la preparazione in un solo stadio del diestere insaturo senza perdita dell'agente alogenante, il quale può essere recuperato integralmente alla fine della reazione e quindi utilizzato per una nuova alimentazione: il ciclo catalitico è così completato e si può senz'altro pensare alla realizzazione di un processo in continuo.

In dettaglio, il processo secondo la presente invenzione prevede una reazione fra una diolefina coniugata, un acido carbossilico ed ossigeno in presenza di uno ioduro: senza entrare nel merito del meccanismo della stessa, si pensa che debba svolgersi attraverso le seguenti fasi:

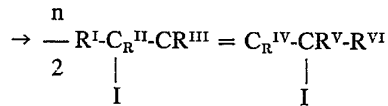
2



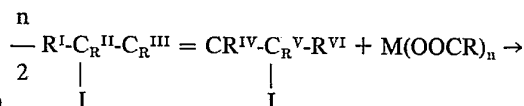
5



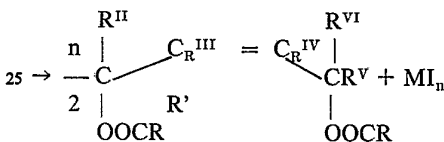
10



15



20



30 nelle quali M rappresenta il metallo alcalino o alcalino terroso, n la valenza dello stesso, R un radicale idrocarburico, R^I R^{II} R^{III} R^{IV} R^V R^{VI}, eguali o diversi, sono idrogeno o un radicale idrocarburico. Naturalmente le suddette fasi sono solo esemplificative in quanto, effettivamente, la reazione de-

35 corre in un solo stadio, a seguito di una unica alimentazione delle specie cui si è interessati. La reazione fra le stesse avviene a temperatura compresa fra 50 e 180°C, preferibilmente fra 120 e 160°C e ad una pressione non inferiore alla pressione atmosferica: l'acido può

Esempio 1

45 In una autoclavina di vetro agitata magneticamente si mettono 50 ml di acido acetico glaciale e 1,66 g di KI; si carica con 3 atm. di O₂ e si immerge in un bagno termostatico a 130°C; dopo 30' la soluzione è rosso bruno e la fase gas-

50 sosa è viola per vapori di iodio. Si raffredda l'autoclavina e si scarica l'ossigeno residuo; si carica 1 g di butadiene.

Si immerge nuovamente nel bagno a 130°C; dopo 30' si ha scomparsa dei vapori viola e la soluzione rimane gialla.

55 Si ripetono dieci cicli come sopra descritto, alternativamente con ossigeno e butadiene.

Alla fine si distilla la soluzione e si ottengono 6 g di 1,4-diacetossibutene e 1,2 g di 1,2-diacetossibutene.

Esempi 2-6

60 Si opera come nell'esempio 1, usando però nell'ordine 10 m.moli di LiI, NaI, CaI₂, MgI₂, ZnI₂. Si ottengono rispettivamente g. 5,8, 5,95, 11,5, 12,2, 12,5 di 1-4-diacetossibutene e g. 1,1, 1,3, 2,4, 2,1, 2,5 di 1,2-diacetossibutene.

65

Esempi 7-12

Si opera come negli esempi 1-6 solo che la temperatura è di 160°C.

Si ottengono pressoché gli stessi risultati.

Esempio 13

Si caricano, in una autoclavina di vetro, 50 cc di acido acetico e 3 g di CaI_2 , si immerge in un bagno a 150°C e si

alimenta in continuo una miscela gassosa di butadiene ed ossigeno nei rapporti 2/1 in volume, alla pressione di 2,5 atmosfere.

Dopo 8 ore si ferma la prova e si distilla; si ottengono 15 g di 1,4-diacetossibutene e 3 g di 1,2-diacetossibutene.