
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PIERO PINO, LUCIANO LARDICCI, PIERO SALVADORI

Sull'addizione dell'etilene al (+)(R)-1-litio-2-metilbutano

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.5, p. 666–673.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_5_666_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sull'addizione dell'etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano* (*). Nota di PIERO PINO, LUCIANO LARDICCI e PIERO SALVADORI, presentata(**) dal Socio G. NATTA.

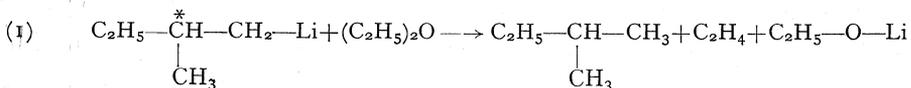
Nel quadro delle ricerche da noi condotte sui composti organometallici otticamente attivi aventi un atomo di carbonio asimmetrico in posizione β rispetto all'atomo metallico [1] abbiamo ritenuto interessante esaminare l'addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano di cui, in un precedente lavoro era stata stabilita la purezza ottica minima [1*d*]. Non era infatti noto in letteratura alcun caso di addizione di olefine a composti organometallici β -alchil sostituiti né altri esempi di addizione di etilene a composti organometallici otticamente attivi, il cui impiego può facilitare lo studio del meccanismo della reazione di addizione stessa.

Riportiamo nel presente lavoro alcune osservazioni sull'andamento della reazione fra etilene e (+)(R)-1-litio-2-metil-butano di elevata purezza ottica, mentre i particolari sulla separazione dei prodotti di reazione e sulla determinazione della loro purezza ottica verranno riferiti in altra sede [2].

Decomposizione del (+)(R)-1-litio-2-metil-butano in soluzione eterea.

Non essendo nota la velocità di decomposizione dell'1-litio-2-metil-butano in etere etilico, solvente che era nostra intenzione usare per l'addizione dell'etilene, né la eventuale velocità di racemizzazione del composto organometallico otticamente attivo in tale solvente, abbiamo eseguito alcune esperienze preliminari facendo rifluire il (+)(R)-1-litio-2-metil-butano in etere.

Per effetto del riscaldamento si è osservato uno svolgimento di gas che in base all'esame cromatografico in fase vapore è risultato essere una miscela equimolecolare di etilene e 2-metil-butano. In base alla quantità di gas raccolto è stato possibile valutare una decomposizione del litio alchile, secondo lo schema [1], già noto per la decomposizione in etere di altri composti litio alchilici, del 25 % circa in 8 h e 30'

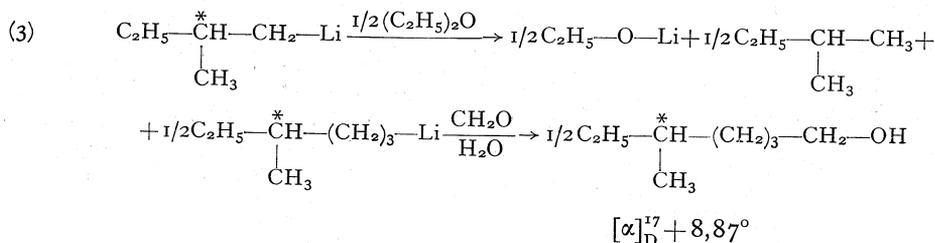
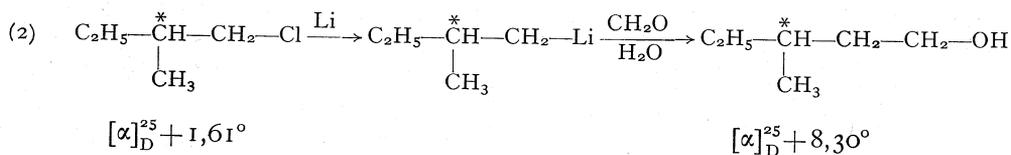


Il 2-metil-butil-litio, come del resto il litio isobutile [3], decompone quindi l'etere etilico assai più velocemente del litio *n*-butile per il quale

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa. Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sezione IV.

(**) Nella seduta del 12 maggio 1962.

K. Ziegler e H. G. Gellert [4] calcolarono, operando in condizioni analoghe a quelle da noi adottate un periodo di semitrasformazione di 30-40 ore. Non è stata invece notata alcuna sensibile racemizzazione del litio alchile rimasto indecomposto al termine della reazione; infatti il (+)(S)-3-metil-1-pentanolò recuperato dopo trattamento della miscela di reazione con formaldeide aveva una purezza ottica di poco inferiore a quella del (+)(S)-1-cloro-2-metil-butano di partenza (schema 2) e praticamente identica a quella di campioni di (+)(S)-3-metil-1-pentanolò ottenuti per reazione del (+)(R)-1-litio-2-metil-butano in soluzione di etere di petrolio, con formaldeide



Nel trattamento dei prodotti di reazione liquidi con formaldeide, accanto al (+)(S)-3-metil-1-pentanolò venne anche isolato un campione di (+)(S)-5-metil-1-eptanolò evidentemente derivante dall'addizione dell'etilene, che si svolge nella decomposizione dell'etere etilico (schema 1), al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano (schema 2). Il (+)(S)-5-metil-1-eptanolò ottenuto aveva anch'esso una purezza ottica [2] di poco inferiore a quella del (+)(S)-1-cloro-2-metil-butano di partenza e la quantità ottenuta rappresentava in moli il 7% circa dell'1-litio-2-metil-butano decomposto dall'etere. L'isolamento del (+)(S)-5-metil-1-eptanolò conferma la maggiore reattività dell'1-litio-2-metil-butano rispetto al litio *n*-butile che, trattato con etere all'ebollizione, addiziona etilene solo in piccole quantità (3%) [4]; la quantità di 5-metil-1-eptanolò prodotto appare assai notevole se si tien conto della bassa concentrazione che può essere raggiunta dall'etilene nella soluzione eterea all'ebollizione. Ciò permette di prevedere che operando con etilene sotto pressione, la decomposizione dell'etere ad opera dell'1-litio-2-metil-butano può risultare pressoché insignificante rispetto alla formazione dei litio alchili superiori, derivanti da questo per addizione di etilene, e la cui reattività con etere è assai inferiore. Infine l'elevata purezza ottica del (+)(S)-5-metil-1-eptanolò ottenuto [2] mostra che non

si ha racemizzazione nell'addizione dell'etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano.

Addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano.

Pur essendo più reattivo del *n*-butil-litio, il (+)(R)-1-litio-2-metil-butano non addiziona etilene in soluzione di etere di petrolio per lo meno al disotto di 60°C. Abbiamo pertanto operato in soluzione di etere etilico, aggiungendo tale solvente all'1-litio-2-metil-butano a 0°C e molto lentamente in modo da evitare la decomposizione del litio alchile stesso secondo lo schema (1) [5]. Tenuto conto della maggiore reattività dell'1-litio-2-metil-butano rispetto al litio *n*-butile abbiamo operato in condizioni assai più blande di quelle originariamente proposte da Ziegler e Gellert [6] e precisamente a temperatura di 40°-45°C, con pressioni di etilene variabili fra 9 e 36 atm. e con soluzioni 3-4 molarali di litio alchile. A 35 atm. e 46°C con soluzione 3 molare di 1-litio-2-metil-butano in etere si è avuto un assorbimento di circa 0,5 moli di etilene per mole di litio alchile per ora.

I risultati ottenuti in diverse prove effettuate facendo assorbire quantità variabili di etilene per mole di litio alchile sono riassunti in Tabella I. L'analisi dei prodotti di reazione è stata effettuata trattando i prodotti di reazione con acqua ovvero con formaldeide e successivamente con acqua, e separando per accurata rettifica le paraffine o rispettivamente gli alcoli così ottenuti.

Mediante l'esame degli spettri I. R. di alcune frazioni degli alcoli e paraffine rettificati è stato possibile mettere in evidenza, in taluni casi, la presenza di piccole quantità di α -olefine (< 5% nelle prime due frazioni e < 2% nelle successive), mentre non è stata rilevata la presenza nei campioni separati, di paraffine dimere risultanti da reazioni tipo Wurtz che avrebbero potuto aver luogo nella stessa miscela dei litio alchili formati nella addizione di etilene all'1-litio-2-metil-butano.

Come risulta dall'esame della Tabella I le composizioni ottenute sia analizzando la miscela degli alcoli che quella delle paraffine s'accordano abbastanza bene con la composizione calcolata assumendo che tutti i litio alchili presenti addizionino etilene con uguale velocità [6].

Si nota in generale che nelle prove in cui i prodotti di reazione sono stati isolati come alcoli le percentuali dei prodotti a più alto peso molecolare risultano sempre leggermente inferiori a quelle calcolate in base all'etilene reagita; ciò potrebbe essere dovuto sia ad inevitabili errori sperimentali nella valutazione delle quantità relative di questi termini, sia ad una scarsa reattività dei litio alchili superiori che pertanto non reagirebbero in modo completo con la formaldeide. Si deve notare a questo proposito che anche nella addizione di etilene a litio *n*-propile e trattamento successivo della miscela di reazione con paraformaldeide Ziegler e Gellert [6] trovarono per gli alcoli C₈, C₁₀ e C₁₂ una discrepanza nello stesso senso fra valori calcolati e trovati.

TABELLA I.

Distribuzione dei vari litio alchili ottenuti nella addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano.

Litio alchili ottenuti	per $m = 1,81$ moli %		per $m = 1,92$ moli %		per $m = 2,66$ moli %		per $m = 3,12$ moli %		per $m = 3,00$ moli %	
	trov. (a)	calc. (c)	trov. (b)	calc. (c)	trov. (b)	calc. (c)	trov. (a)	calc. (c)	trov. (b)	calc. (c)
$\text{LiC}_5\text{H}_{11}$	13,3	16,4	11,1	14,6	8,1	7,0	4,7	4,4	5,5	5,0
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{C}_5\text{H}_{11}$	31,0	29,6	30,4	28,1	14,1	18,6	18,1	13,7	11,1	14,9
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{C}_5\text{H}_{11}$	27,5	26,8	27,9	27,0	21,8	24,7	26,5	21,5	21,1	22,4
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{C}_5\text{H}_{11}$	14,9	16,2	16,8	17,3	19,4	21,9	20,1	22,3	23,3	22,4
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_5\text{C}_5\text{H}_{11}$	8,2	7,3	10,1	8,3	15,3	14,6	13,3	17,4	17,4	16,8
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_6\text{C}_5\text{H}_{11}$					9,9	7,7	9,2	10,9	10,1	10,1
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_7\text{C}_5\text{H}_{11}$	4,9	3,7	3,5	4,5	5,3	3,4			5,4	5,0
$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_8\text{C}_5\text{H}_{11}$ e omologhi superiori					5,5	1,9	8,0	9,6	6,0	3,3

(a) Distribuzione determinata trattando i prodotti ottenuti per addizione di etilene al litio alchile con paraformaldeide ed acqua e separando per rettifica gli alcoli ottenuti.

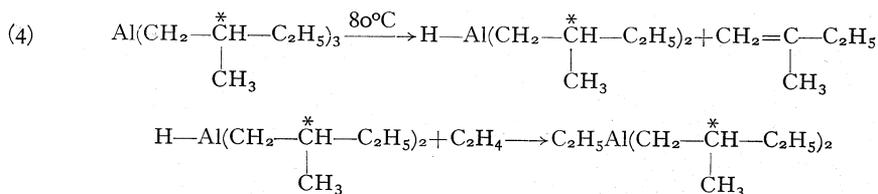
(b) Distribuzione determinata trattando i prodotti ottenuti per addizione di etilene al litio alchile con acqua e separando per rettifica le paraffine ottenute.

(c) Distribuzione calcolata in base alla formula $N_n = \frac{m^2}{n! 10^m}$ in cui $N_n = \%$ molare di composto ottenuto per addizione di n moli di etilene al litio alchile iniziale e $m =$ moli di etilene assorbite per mole di litio alchile iniziale.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

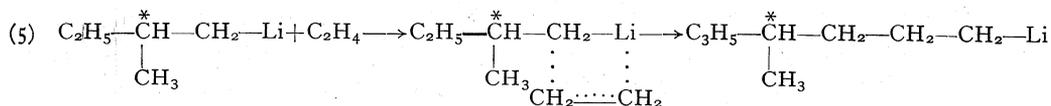
I risultati ottenuti nella presente ricerca mostrano che i composti organometallici β alchil sostituiti del litio si comportano assai diversamente dai corrispondenti composti dell'alluminio nella reazione con etilene. Infatti per i derivati alchilici dell'alluminio β -alchil sostituiti operando in soluzione idrocarburica è stato osservato che l'eliminazione del gruppo alchilico con formazione di alluminio dialchil-monoidruro ha luogo già a temperature (70° - 80°C) alle quali non avviene l'addizione dell'etilene al legame alluminio-carbonio; inoltre la presenza di etere etilico blocca la reazione [7].

Non è possibile pertanto in pratica effettuare con rese apprezzabili l'addizione di etilene a composti alluminio alchilici β -alchil sostituiti quali l'alluminio triisobutile e l'alluminio tris-2-metil-butile perché l'addizione è preceduta dall'eliminazione del gruppo alchilico come olefina e l'alluminio dialchil-monoidruro così formato addiziona etilene dando luogo alla formazione di alluminio trietile e suoi omologhi superiori in cui i gruppi alchilici hanno catena lineare (schema 4)



Nel caso dei composti litio alchilici operando fra 40° - 45°C in soluzione eterea, mentre ha già luogo l'addizione di etilene, non si ha invece alcuna apprezzabile reazione di eliminazione di olefina con formazione di idruro di litio, come è dimostrato dall'assenza di racemizzazione dopo ebollizione della soluzione eterea di (+)(R)-1-litio-2-metil-butano per 8 ore.

L'assenza di racemizzazione nella addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano è in accordo col meccanismo di reazione formulato da E. A. Braude [8] che implica un'addizione a quattro centri e non coinvolge quindi in alcun modo l'atomo di carbonio in posizione β rispetto all'atomo metallico che nel caso del (+)(R)-1-litio-2-metil-butano è un atomo di carbonio asimmetrico (schema 5)



I nostri dati hanno confermato inoltre l'opposto effetto esercitato dall'etere etilico sulla reazione di addizione dell'etilene ai litio alchili ed agli alluminio alchili [7]; è probabile che l'aggiunta di etere sia necessaria, nel caso dei litio alchili, per dissociare tali composti che sono notoriamente assai

fortemente associati [9] e che in forma associata potrebbero risultare scarsamente reattivi nei confronti dell'etilene [10].

Il buon accordo fra composizione dei prodotti di reazione osservata e calcolata in base alla quantità di etilene assorbita starebbe ad indicare che le modificazioni della composizione dei prodotti di reazione, dovute alla più alta reattività dell'1-litio-2-metil-butano rispetto ai litio alchili non ramificati in posizione β , sono troppo piccole per essere osservabili con i metodi sperimentali impiegati.

PARTE SPERIMENTALE.

1) *Decomposizione termica della soluzione eterea di (+)(R)-1-litio-2-metil-butano e trattamento della miscela di reazione con aldeide formica. (+)(S)-3-metil-1-pentanololo e (+)(S)-5-metil-1-eptanololo.*

G 66,3 (moli 0,622) di (+)(S)-1-cloro-2-metil-butano ($[\alpha]_D^{25} + 1,61^\circ$) vennero convertiti in (+)(R)-1-litio-2-metil-butano usando come solvente etere di petrolio [11] (resa 80%). Successivamente il solvente venne eliminato a pressione ridotta e sostituito con 200 cm³ di etere etilico anidro; la soluzione eterea così ottenuta venne portata all'ebollizione e mantenuta alla temperatura di 39°-40°C per 8 h e 30'. I gas sviluppati vennero raccolti in un gasometro collegato al recipiente di reazione mediante una trappola immersa in miscela frigorifera ghiaccio-cloruro sodico. Vennero raccolti litri 5,7 a c. n. di gas nel gasometro e 9-10 cm³ di liquido nella trappola; i prodotti ricuperati vennero identificati come etilene e 2-metil-butano in quantità equimolecolari. Alla miscela di reazione vennero aggiunti, dopo il riscaldamento, 220 cm³ di etere etilico anidro ed a piccole porzioni, con agitazione, g 12,25 di paraformaldeide; terminata l'addizione di questa il recipiente di reazione venne riscaldato per circa 1 h a 40°-45°C.

Effettuata l'idrolisi, gli estratti eterei vennero seccati su solfato sodico anidro e rettificati accuratamente; tutte le frazioni ottenute vennero anche analizzate mediante cromatografia in fase vapore. Dalla rettifica si ottennero g 7,61 (moli 0,165) di etanolo, g 3,56 (moli 0,040) di (-)(S)-2-metil-1-butanololo e g 21,0 (moli 0,203) di (+)(S)-3-metil-1-pentanololo.

Dal residuo della rettifica, mediante due successive distillazioni venne isolato un campione di (+)(S)-5-metil-1-eptanololo (g 2,5; moli 0,012) avente: p. eb. 92°C/16-17 mm Hg, n_D^{25} 1,4292 e $[\alpha]_D^{17} + 8,87^\circ$.

Mediante analisi cromatografica in fase vapore fu messa in evidenza, nel (+)(S)-3-metil-1-pentanololo ricuperato, la presenza di (+)(3 S : 6 S)-3,6-dimetil-ottano; questa paraffina otticamente attiva venne pertanto eliminata addizionando al (+)(S)-3-metil-1-pentanololo 100 cm³ di metanolo e rettificando la miscela stessa fino ad eliminazione completa di quest'ultimo. Il residuo venne poi distillato a pressione ridotta; si ottennero g 18 di (+)(S)-3-metil-1-pentanololo avente: p. eb. 65°C/17-18 mm Hg, n_D^{25} 1,4171 e $[\alpha]_D^{25} + 8,30^\circ$.

2) *Addizione di etilene alla soluzione eterea di (+)(R)-1-litio-2-metil-butano.*

In tutte le esperienze di addizione di etilene a (+)(R)-1-litio-2-metil-butano usammo una autoclave oscillante della capacità di 1124 cm³ nella quale i vari campioni di litio alchile, disciolti in etere etilico, venivano immessi per aspirazione sotto battente di azoto. L'etilene usata era di purezza $\geq 98\%$; la quantità assorbita venne determinata, al termine della reazione, pesando la quantità di etilene inviata in autoclave per riportare la pressione al valore iniziale a temperatura ambiente. Il peso di etilene così valutato era in accordo con quello risultante dal peso totale dei prodotti di reazione con uno scarto del 2-5%. Descriviamo dettagliatamente una esperienza di addizione fra quelle effettuate. G 115 (moli 1,12) di (+)(S)-1-cloro-2-metil-butano ($[\alpha]_D^{25} + 1,61^\circ$) vennero convertiti nel corrispondente litio alchile usando come solvente etere di petrolio (resa 91%) [11]. Questo venne eliminato a pressione ridotta e sostituito con etere etilico distillato di fresco su sodio, in modo da raggiungere un volume totale di 235 cm³. L'etere etilico venne aggiunto lentamente al litio alchile raffreddato mediante miscela frigorifera ghiaccio-cloruro sodico.

La soluzione eterea 4 M del litio alchile, così ottenuta, venne trasferita nell'autoclave ed in questa vennero aggiunti g 59 (moli 2,1) di etilene alla pressione di 22,8 atm. ed alla temperatura di 22°C.

Iniziato il riscaldamento l'autoclave venne posta in oscillazione e dopo 38' a 40°C si notò un regolare assorbimento di etilene; al termine della reazione risultarono assorbiti g 37 (moli 1,32) di etilene.

3) *Reazione con aldeide formica della miscela dei litio alchili otticamente attivi e ricupero degli alcoli corrispondenti.*

La soluzione eterea dei litio alchili, ottenuti per addizione di etilene a (+)(R)-1-litio-2-metil-butano nella prova precedentemente descritta, recuperata dall'autoclave sotto battente di azoto, venne trasferita in un pallone munito di agitatore a tenuta e refrigerante a bolle.

Vennero successivamente aggiunti g 27,5 (moli 0,91) di paraformaldeide accuratamente seccata a piccole porzioni a temperatura ambiente; terminata l'addizione si riscaldò il recipiente di reazione con bagno esterno a 45°+50°C.

La miscela di reazione venne poi idrolizzata con acqua e con poco acido solforico al 60%; la fase eterea recuperata venne seccata su solfato sodico anidro.

La miscela degli alcoli venne rettificata accuratamente in una colonna Todd (altezza 1 m) riempita di anelli Fenske in vetro. La rettifica venne seguita nel suo andamento mediante misure di indice di rifrazione e di attività ottica.

Dalla rettifica si ottennero i seguenti alcoli:

etanolo (g 7,8; moli 0,17), (–)(S)–2–metil–1–butanolo (g 2; moli 0,023); (+)(S)–3–metil–1–pentanolo (g 8,5; moli 0,083), (+)(S)–5–metil–1–eptanolo (g 25,2; moli 0,193), (+)(S)–7–metil–1–nonanolo (g 28; moli 0,171), (+)(S)–9–metil–1–undecanolo (g 17,3; moli 0,093); residuo (ricuperato dalla colonna) g 7; residuo (ricuperato dal pallone di rettifica) g 14,6.

4) *Idrolisi della miscela dei litio alchili otticamente attivi e ricupero delle corrispondenti paraffine.*

La miscela dei litio alchili, ottenuta per addizione di g 40 (moli 1,43) di etilene a 0,83 moli di (+)(R)–1–litio–2–metil–butano (soluzione eterea 3,1 M) venne idrolizzata con acqua e ghiaccio, raffreddando esternamente il pallone di reazione con miscela frigorifera ghiaccio–cloruro sodico.

La fase eterea ottenuta, seccata su solfato sodico anidro, venne sottoposta ad accurata rettifica dalla quale si ottennero le seguenti paraffine otticamente attive:

(+)(S)–3–metil–esano (g 21,8; moli 0,218), (+)(S)–3–metil–ottano (g 25,5; moli 0,200), (+)(S)–3–metil–decano (g 18,9; moli 0,121), (+)(S)–3–metil–dodecano (g 13,4; moli 0,073); residuo (ricuperato dal pallone di rettifica) g 5,5.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] a) P. PINO, L. LARDICCI e G. P. LORENZI, « Ann. Chim. », 48, 1426 (1958); b) « Rend. Acc. Lincei », VIII, 28, 375 (1960); c) L. CONTI, L. LARDICCI e P. PINO, « Chimica Industria », 43, 414 (1961); d) L. LARDICCI e L. CONTI, « Ann. Chim. », 51, 828 (1961); e) P. PINO, L. LARDICCI e A. STEFANI, « Ann. Chim. », in corso di pubblicazione.
- [2] L. LARDICCI, P. SALVADORI, e P. PINO, in corso di pubblicazione.
- [3] A. H. HAUBEIN, « Jowa State Coll. J. Sci. », 18, 48 (1943); « C. A. », 38, 716 (1944).
- [4] K. ZIEGLER e R. G. GELLERT, « Ann. », 567, 185 (1950).
- [5] Se non si raffredda opportunamente il recipiente contenente il (+)(R)–1–litio–2–metil–butano durante l'aggiunta dell'etere etilico si notano notevoli decomposizioni del litio alchile stesso che possono raggiungere anche il 18 %.
- [6] K. ZIEGLER e H. G. GELLERT, « Ann. », 567, 195 (1950).
- [7] K. ZIEGLER, « Angew. Chem. », 68, 721 (1956).
- [8] *Progress in Organic Chemistry*, vol. III, Butterworths, Londra, p. 172 (1955).
- [9] F. HEIN e H. SCHRAMM, « Z. physik. Chem. », 151, 234 (1930); G. WITTIG, F. J. MEYER e G. LANGE, « Ann. », 571, 167 (1951).
- [10] K. ZIEGLER e H. HOBERG, « Ber. », 93, 2938 (1960).
- [11] P. PINO, L. LARDICCI e L. CENTONI, « Gazz. Chim. Ital. », 91, 428 (1961).