
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

STEFANO CORSANO

Idroborazione di alleni

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.4, p. 430–433.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_4_430_0

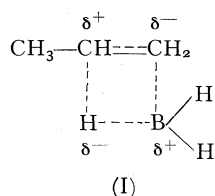
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

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

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

Chimica organica. — *Idroboração di alleni*^(*). Nota di STEFANO CORSANO, presentata^(**) dal Corrisp. L. PANIZZI.

Di recente H. C. Brown e coll.⁽¹⁾ hanno messo a punto un nuovo metodo di sintesi degli alcoli sfruttando la elevata reattività del diborano B_2H_6 verso le olefine ed ossidando successivamente i composti organo-boratici formati con H_2O_2 in ambiente alcalino. Una peculiare caratteristica di queste reazioni di idroboração è l'addizione del boro a carattere positivo sul carbonio della olefina polarizzato negativamente, attraverso un complesso di transizione ipotizzato dal Brown secondo (I)

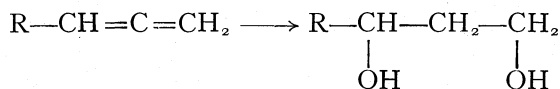


L'addizione sulle olefine avviene quindi in cis in senso anti-Markovnikoff.

Visti i risultati ottenuti dagli Autori americani anche nel campo delle idroborações di dieni coniugati, che hanno condotto a miscele di 1,3 e 1,4-glicoli⁽²⁾, mi è sembrato di un certo interesse esaminare il comportamento del diborano verso gli alleni.

Mentre le idratazioni degli alleni sinora realizzate in ambiente acido o in presenza di sali di mercurio conducono a prodotti carbonilici⁽³⁾, era prevedibile che il diborano, per la sua caratteristica addizione in senso anti-Markovnikoff, avrebbe dato luogo a un processo di diidratazione con formazione di glicoli.

Se fosse stato quindi estensibile al sistema allenico quanto riscontrato per le olefine, gli alleni $R-CH=C=CH_2$ avrebbero dovuto fornire per diidratazione gli 1,3-glicoli secondo lo schema:



In effetti, l'allene (II), posto in contatto con un eccesso di diborano per 12 ore, ha fornito dopo ossidazione con H_2O_2 in ambiente alcalino, un

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Roma.

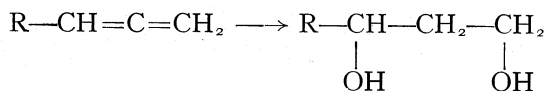
(**) Nella seduta del 20 aprile 1963.

(1) H. C. BROWN e B. C. SUBBA RAO, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 5694 (1956); 81, 6423 (1959) cfr. anche H. C. BROWN, *Hydroboration*, Benjamin Inc. New York, 1962.

(2) H. C. BROWN e coll., « J. Am. Chem. Soc. », 84, 183 (1962).

(3) M. BOUIS, « Ann. Chim., France » [10], 1, 458 (1928).

prodotto liquido a p. e. 125–128° a 25 mm, che si è rivelato essere in massima parte costituito da 1,3-propandiolo (III) in base ai risultati delle analisi, al punto di fusione del difenil-uretano (135–137°), coincidente con quello riportato in letteratura, e alla percentuale bassa (2 %) di α -glicole riscontrata alla titolazione con acido periodico.



(II) R = H

(III) R = H

(IV) R = C₄H₉(VI) R = C₄H₉(V) R = C₆H₅(VII) R = C₆H₅

Per trattamento del butilallene (IV) con diborano ⁽⁴⁾ e per successiva ossidazione si è ottenuto un liquido a p. e. 140–144° a 25 mm che fornisce dei dati analitici in accordo per una diidratazione dell'allene. Il composto risulta inoltre costituito in gran parte da 1,3-eptandiolo (VI), esso infatti fornisce un difeniluretano a p. f. 85–87° non depresso in miscela con il difeniluretano di un campione autentico di (VI), e per titolazione con acido periodico viene messa in evidenza la presenza del 21 % di 1,2-glicoli.

In modo analogo la diidroboração del fenilallene (V) ha condotto all'isolamento di un prodotto liquido a p. e. 130–133° a 0,8 mm, in cui predomina il fenil-1,3-propandiolo (VII) (di-paranitro-benzoato p. f. 110–111° coincidente con quello riportato in letteratura); la titolazione con acido periodico mette in evidenza una percentuale del 13 % di α -glicole.

Da questi risultati si può dedurre che gli alleni del tipo R—CH=C=CH₂ reagiscono con un eccesso di diborano ⁽⁵⁾, e che la reazione conduce a una miscela di glicoli con formazione preferenziale di 1–3-glicoli. Si è potuto così mettere in evidenza un processo di doppia idratazione in senso anti-Markovnikoff, analogo a quello riscontrato per i sistemi con due doppi legami coniugati e isolati.

PARTE SPERIMENTALE.

Idroborazione dell'allene: 1,3-propandiolo.

L'allene ottenuto secondo M. Bourguet e Piaoux ⁽⁶⁾ a partire da g 36 (0,1 Moli) di 1,2,2,3-tetrabromopropano viene fatto gorgogliare dopo essiccamento su CaCl₂ e raffreddamento a –15° in 60 cm³ di una soluzione

(4) Si è seguita la tecnica della idroborazione *in situ* descritta da H. C. BROWN e B. C. SUBBA RAO, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 6428 (1959).

(5) Un tentativo di idroborazione del tetrafenil-allene ha condotto, dopo un contatto con il reattivo prolungato per otto giorni, oltre al recupero del 70 % dell'allene di partenza, ad una miscela complessa che non è stato possibile purificare neppure per via cromatografica.

(6) « Bull. Chim. de France » [4], 51, 1043 (1932).

molare di borano in tetraidrofurano preparata secondo H. C. Brown e coll. ⁽²⁾, raffreddata a -15° . Terminato il gorgogliamento dell'allene si lascia 12 ore a temperatura ambiente, si decompone l'eccesso di borano per cauta aggiunta di acqua; successivamente si aggiungono in un'ora sotto agitazione 20 cm³ di NaOH 3 N e 20 cm³ di H₂O₂ al 30 % curando che la temperatura durante l'aggiunta non superi i 45° (la reazione all'inizio è molto esotermica).

Si satura con K₂CO₃, lo strato organico viene separato, lo strato acquoso viene lavato due volte con poco tetraidrofurano e gli estratti organici riuniti sono seccati su Na₂SO₄ anidro e successivamente il solvente viene distillato.

Il residuo bidistillato sotto vuoto bolle a 125° – 128° a 25 mm. Resa g 2,5.

All'analisi:

	trov. %:	C	47,84;	H	10,35;
per C ₃ H ₈ O ₂	calc.	:	47,35;		10,60.

Su mg 60 del liquido distillato viene eseguita una titolazione con acido periodico in acido acetico secondo S. Siggia ⁽⁷⁾: 1,2-glicole trov. %: 2.

Difeniluretano: aghi da ligroina 110 – 120° a p. f. 135 – 137° (G. M. Bennet e F. Heathcot ⁽⁸⁾ riportano per il difeniluretano dell'1,3-propandiolo p.f. 137°).

Idroborazione butil-allene: 1,3-eptandiolo.

Grammi 3,5 di butil-allene ⁽⁹⁾ (0,0364 moli) vengono disciolti in 70 cm³ di tetraidrofurano anidro e vengono introdotti in un pallone munito di agitatore magnetico, imbuto di carico, tubo di adduzione per l'azoto e collegato attraverso un tubo a CaCl₂ con un a drechsel contenente acetone ⁽⁴⁾; si sospendono nella soluzione g 1,6 di NaBH₄ finemente polverizzato e si fa passare una lenta corrente di N₂ secco per 1/2 ora. Si aggiungono quindi nel corso di un'ora g 8 di BF₃ eterato in 10 cm³ di tetraidrofurano. Si lascia in riposo 12 ore, si decompone il diborano in eccesso con acqua e nel corso di un'ora si aggiungono 7,6 cm³ di NaOH 3 N e 7,6 cm³ di H₂O₂ al 30 %. Si satura con K₂CO₃, si separa lo strato organico e la parte acquosa viene lavata con tetraidrofurano 2 volte. Gli estratti organici vengono seccati su Na₂SO₄ anidro. Dopo aver distillato il solvente il residuo viene distillato due volte sotto vuoto: si ottengono g 2,1 di un liquido a p. e. 140 – 144° a 25. mm.

All'analisi:

	trov. %:	C	63,54;	H	12,07;
per C ₇ H ₁₆ O ₂	calc.	:	63,59;		12,20.

Dalla titolazione eseguita su mg 103 di sostanza con acido periodico in acido acetico risulta il 21 % di 1,2-glicole.

(7) *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, J. Wiley, New York, p. 8 (1949).

(8) « J. Chem. Soc. », 269 (1929).

(9) Preparato secondo M. GAUDEMAR, « Ann. Chim. France » [13], 1, 161 (1956).

Difeniluretano: sottili aghi in ciuffi da ligroina 70–80° a p. f. 85–87°; la miscela con il difenil-uretano preparato da un campione autentico di eptandiolo ⁽¹⁰⁾ non deprime il p. f.

Idroborazione fenil-allene: 1,3-fenilpropandiolo.

Nelle condizioni descritte per l'idroborazione del butilallene g 2,2 di fenil-allene (0,0189 moli) ⁽¹¹⁾ vengono disciolti in 30 cm³ di tetraidrofurano anidro e alla soluzione si sospendono mg 800 di NaBH₄ e si aggiungono g 4,3 di BF₃ eterato in 5 cm³ di tetraidrofurano. Dopo 12 ore, decomposto l'eccesso di diborano con H₂O, si ossida nel modo usuale con 4 cm³ di NaOH 3N e 4 cm³ di H₂O₂ al 30 %. Si versa in molta acqua, si estrae 4 volte con etere e gli estratti eterei, lavati con soluzione di NaCl, vengono quindi seccati su Na₂SO₄. Evaporato il solvente, il residuo mostra la presenza ancora del boro; viene perciò ridisciolti in tetraidrofurano e trattato 2 ore a 45° con 4 cm³ di NaOH 3N e 4 cm³ di H₂O₂ al 30 %. Si ripetono le operazioni di estrazione e il residuo che non mostra di contenere boro viene distillato sotto vuoto: si ottengono g 1,1 di un olio denso a p. e. 130–133° a 0,8 mm Hg.

All'analisi:

	trov. %:	C	70,72;	H	7,80;
per C ₉ H ₁₂ O ₂	calc.	:	71,02;		7,95.

Titolazione con acido periodico in acido acetico: trov. % 1,2-glicole: 13 %.

Di-*p*-nitrobenzoato: prismi da metanolo a p. f. 110–111°.

(A St. Pfarr e Pl. Plattner ⁽¹²⁾ riportano per il *p*-nitro-benzoato del fenil-1-3-propandiolo p. f. 110°).

(10) Preparato secondo G. A. H. BUTTLE e J. D. BOWER, « J. Pharm. and Pharmacol. », 10, 447 (1958).

(11) Preparato secondo M. GAUDEMAR, loc. cit.

(12) « Helv. Chim. Acta », 15, 1265 (1932).