
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LUCIANO LARDICCI, PIERO SALVADORI, PIERO PINO,
LEONETTO CONTI

Sulla addizione del propilene a litio alchili secondari

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 601–604.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_601_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. — *Sulla addizione del propilene a litio alchili secondari* (*).

Nota di LUCIANO LARDICCI, PIERO SALVADORI, PIERO PINO e LEONETTO CONTI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — By reacting *sec.* butyl lithium with propylene at 60–65°, in the presence of *isopropyl* ether or petroleum ether or liquid propylene, 1-lithium-2,3-dimethylpentane (isomers free) with 20% maximum conversion has been recovered. In these conditions the addition takes place therefore according to Markownikof's rule, as it is known in literature, for the addition of α -aliphatic olefins to beryllium- and aluminium alkyls.

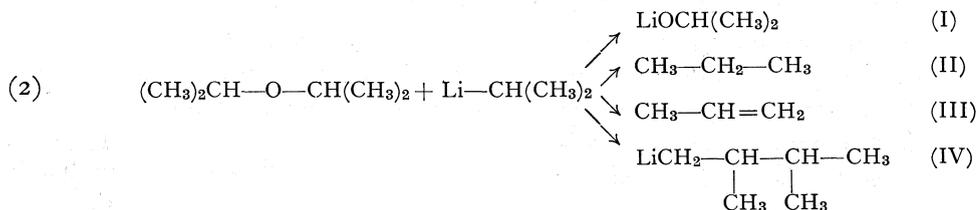
Mentre è ben conosciuta l'addizione di litio alchili ad etilene [1] [2] [3], ad olefine in cui il doppio legame è coniugato con uno o più gruppi arilici [4] ed a diolefine coniugate [4], l'unica notizia relativa all'addizione di litio alchili a propilene è data in una breve comunicazione secondo la quale [5], il propilene si addizionerebbe a composti litio alchilici secondo uno schema opposto a quello prevedibile in base alla regola di Markownikoff.

Durante uno studio sulla stabilità di alcuni litio alchili in etere diisopropilico fu da noi osservato che soluzioni 7–9 M di litio *isopropile* e litio *sec.*butile in questo etere si decompongono rapidamente con energica reazione esotermica [5] [6] [7] [8] [9] secondo lo schema (1), proposto originariamente da Schorigin [10] e confermato successivamente da numerosi altri Autori [11].



R = *isopropile*, *sec.*butile

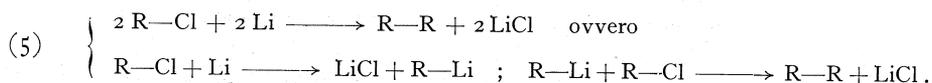
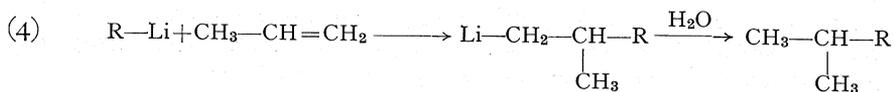
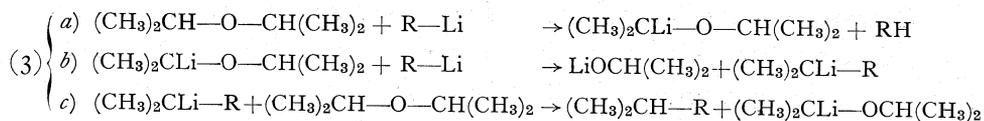
Operando a 40°C, senza allontanare i prodotti gassosi di reazione, ed usando un eccesso in moli di isopropil litio rispetto all'etere *isopropilico*, accanto ai prodotti prevedibili in base allo schema (1), si ottennero, dopo idrolisi, piccole quantità di 2,3-dimetilbutano (IV) esente da isomeri (0,03 moli per mole di litio alchile) (schema (2)).



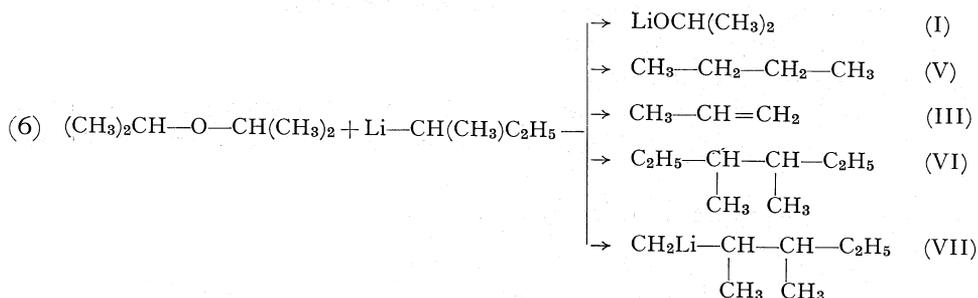
(*) Lavoro eseguito presso la Sezione IV del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. — Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa.

(**) Nella seduta del 16 aprile 1966.

In linea di principio (IV) potrebbe essersi formato sia secondo lo schema (3) [9] che secondo lo schema (4) sia infine per una reazione tipo Wurtz durante la sintesi del litio *isopropile* (schema (5)).



Per controllare il meccanismo responsabile della formazione di (IV), la decomposizione venne ripetuta nelle stesse condizioni usando al posto del litio *isopropile* il litio *sec.butile*. La reazione procedette in tal caso con formazione dei prodotti indicati nello schema (6):



Operando a 50-60°C si ottennero, dopo idrolisi, 0,08 moli di 2, 3-dimetilpentano (VII) (esente da isomeri) e circa 0,03 moli di 3, 4-dimetilesano (VI) per mole di litio alchile impiegato.

La presenza di 3, 4-dimetilesano (VI) può essere facilmente spiegata sulla base di una reazione tipo Wurtz (schema (5)), che, come è noto [12], può accompagnare la sintesi di litio alchili. La presenza di 2, 3-dimetilpentano (VII), poiché una reazione di decomposizione del litio alchile secondo lo schema (3) è ragionevolmente da escludersi sulla base di quanto noto in letteratura [9], poteva essere soltanto spiegata sulla base di una addizione del propilene formatosi nella reazione di decomposizione (schema (1)) al legame $\text{Li}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ del litio *sec.butile* non ancora decomposto (schema 4)).

Per chiarire tale punto abbiamo fatto reagire il litio *sec.butile* con propilene a 60-65°C usando come solvente etere di petrolio o lo stesso propilene; dopo idrolisi della miscela di reazione è stato ottenuto 2, 3-dimetilpentano (VII) (esente da isomeri) sia pure con basse conversioni.

Sulla base di tali esperienze si può quindi concludere che il propilene si addiziona al litio *isopropile* ed al litio *sec.butile* sia in etere *isopropilico* che in etere di petrolio, seppure con bassa velocità di reazione, e che l'addizione ha luogo secondo quanto prevedibile in base alla regola di Markownikoff, analogamente a quanto noto per l'addizione di α -olefine alifatiche ad altri metallo alchili di elementi del (II) [13] e (III) [14] gruppo del sistema periodico.

PARTE SPERIMENTALE.

Reattivi.

L'etere di petrolio (p. eb. $< 40^{\circ}\text{C}$) ed il toluene, esenti da insaturi, vennero distillati e conservati in presenza di sodio metallico. L'etere diisopropilico venne purificato per prolungata ebollizione e distillazione, in presenza di sodio metallico, sotto battente di azoto.

Il 2-cloropropano (p. eb. 35°C , n_{D}^{20} 1,3782) [15] ed il 2-clorobutano (p. eb. $68-69^{\circ}\text{C}$, n_{D}^{25} 1,3942) [15], preparati secondo i metodi descritti in letteratura [15], vennero distillati immediatamente prima dell'uso. Il litio *isopropile* ed il litio *sec.butile* vennero preparati dai corrispondenti cloruri e litio metallico, secondo quanto descritto in letteratura [16], con rese variabili dal 60 al 70%.

Il litio da noi usato era « litio metallo 99% » della Ditta Rudi-Pont, esente da Ni, e contenente inoltre Na (0,2%), K (0,01%), Fe (0,01%), Cl (0,015%), Si (0,01%), Al (0,001%), Ca (0,12%), Mg (0,002%).

Reazione del litio isopropile con etere diisopropilico.

0,4 moli di litio *isopropile* in 340 cm^3 di etere di petrolio vennero introdotti in autoclave oscillante (capacità 485 cm^3) sotto battente di azoto, per aspirazione. L'etere di petrolio venne successivamente eliminato a pressione ridotta e nell'autoclave vennero aggiunti g 30 (moli 0,29) di etere diisopropilico. Successivamente l'autoclave venne posta in agitazione e la miscela, dopo riscaldamento a 40°C per 1 h, venne lasciata a sé per una notte. Per completare la reazione la miscela venne successivamente scaldata a 40°C per 1 h ed, ancora con agitazione, fu lasciata raffreddare sino a temperatura ambiente. I gas recuperati dall'autoclave (litri 6,7) risultarono costituiti in base ad analisi effettuata mediante spettrografia I.R. essenzialmente da propilene e propano in rapporto molare 1 : 1 circa.

Ai prodotti rimasti in autoclave vennero addizionati 250 cm^3 di toluene e la soluzione risultante raccolta, sotto battente di azoto, venne cautamente idrolizzata con acqua ed acido solforico diluito. La fase toluenica, lavata con acqua, venne distillata raccogliendo le frazioni aventi p. eb. fra $40-70^{\circ}\text{C}$ (g.5); per accurata rettifica di queste in presenza di sodio si ottennero g 1,2 di un idrocarburo avente p. eb. 58°C , n_{D}^{25} 1,3724 che, in base a tali costanti fisiche [17] ed allo spettro I.R., fu identificato per 2,3-dimetilbutano.

Una seconda esperienza condotta con 0,6 moli di litio *isopropile* in 0,6 moli di etere *diisopropilico* dette una miscela da cui, dopo idrolisi, vennero recuperati g 1,5 di un idrocarburo (p. eb. 58-59°C, n_D^{25} 1,3725) che risultò essere, in base allo spettro I.R., 2, 3-dimetilbutano.

Reazione del litio sec.butile con etere diisopropilico.

0,4 moli di litio *sec.butile* in 300 cm³ di etere di petrolio vennero introdotte per aspirazione in una autoclave oscillante (capacità 485 cm³) e l'etere di petrolio venne eliminato totalmente a pressione ridotta. A 0°C e mediante aspirazione vennero introdotti nell'autoclave 30 g (0,29 moli) di etere *diisopropilico*; la miscela venne scaldata per 1 h fino a 60°C e lasciata riposare una notte. Il giorno seguente, dopo ulteriore riscaldamento di 2 h a 50-60°C, l'autoclave venne fatta ritornare a temperatura ambiente (20°C) con agitazione. Dall'autoclave vennero recuperati 4 litri di prodotti gassosi fra cui vennero identificati, mediante spettrografia I.R., butano e propilene; nell'autoclave vennero successivamente introdotti 200 cm³ di etere di petrolio e la soluzione ottenuta venne idrolizzata con acqua ed acido solforico diluito. La fase organica fu separata, lavata con acqua e seccata su Na₂SO₄ anidro; dopo aver eliminato l'etere di petrolio si aggiunge sodio metallico facendo rifluire a lungo la miscela. Per rettifica vennero infine raccolte frazioni aventi p. eb. 89-90°C, n_D^{25} 1,3893-1,3905 (g 3,5).

In base alle costanti fisiche [18] ed allo spettro I.R. tali frazioni risultarono costituite essenzialmente da 2, 3-dimetilpentano; per distillazione del residuo si ottennero g 1,2 di un idrocarburo avente p. eb. 117-118°C, n_D^{25} 1,4023 e che, in base alle costanti fisiche [19] ed allo spettro I.R., fu identificato per 3, 4-dimetilnesano.

Una seconda esperienza fu condotta a pressione ambiente in apparecchiatura di vetro; 0,6 moli di litio *sec.butile* in 0,5 moli di etere *diisopropilico* vennero fatte reagire a 65°C per 3 h.

I prodotti gassosi che si svolgevano durante la reazione erano costituiti essenzialmente da propilene e butano. Dalla miscela di reazione, dopo idrolisi, si recuperarono g 2 di 2,3-dimetilpentano avente: p. eb. 90°C, n_D^{25} 1,3890-1,3893.

Addizione di propilene a litio sec.butile.

a) 0,39 moli di litio *sec.butile* in 150 cm³ di etere di petrolio (p. eb. 35°C) vennero introdotti per aspirazione in autoclave oscillante (capacità 485 cm³) ed addizionate di g 24 (0,57 moli) di propilene. La miscela venne scaldata due volte lentamente fino a 60°C e successivamente raffreddata a temperatura ambiente (tempo complessivo di agitazione: ore 10). La miscela recuperata dall'autoclave, addizionata di 100 cm³ di etere di petrolio venne idrolizzata con acqua ed acido solforico diluito. La fase organica separata, lavata con acqua, seccata su Na₂SO₄ anidro venne rettificata in presenza di sodio metallico.