
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ANNAMARIA DRUSIANI, LAURA PLESSI, ELISABETTA
FORESTI SERANTONI, ROMANO MONGIORGI

Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.6, p. 711–718.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_6_711_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)*

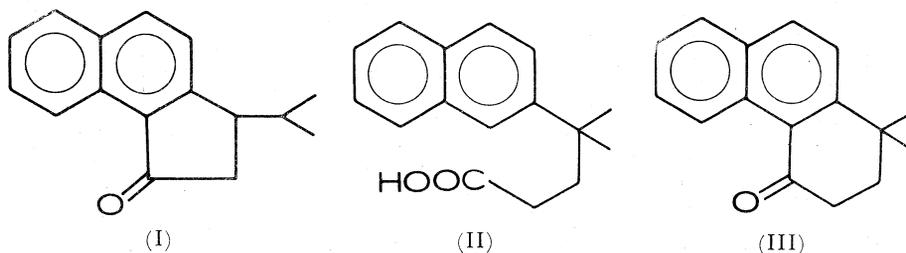
SIMAI & UMI

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

Chimica organica. — *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi* (*). Nota III di ANNAMARIA DRUSIANI, LAURA PLESSI, ELISABETTA FORESTI SERANTONI e ROMANO MONGIORGI, presentata (**)
dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — Further investigations have been carried out on Friedel-Crafts alkylation of naphthalene and 1-methylnaphthalene by using 4-methyl-3-pentenoic acid or its isomer isocapro lactone. New products, resulting by the introduction of two chains into the naphthalene nucleus, have thus been synthesized. The X-ray analysis of one of these compounds is reported.

Precedenti ricerche [1] sulla alchilazione ed acilazione della naftalina e di alcuni suoi alchil-derivati con l'acido 4-metil-2-pentenoico ed il suo cloruro e con l'acido 4-metil-3-pentenoico, o il suo isomero isocaprolattone, hanno portato alla formazione di derivati idroaromatici del tipo I-III, contenenti un gruppo isopropilico o dimetilico geminale. (Per riduzione dei chetoni sono stati ottenuti gli idrocarburi corrispondenti).



Uno studio ulteriore di questa reazione sulla naftalina e la 1-metilnaftalina ha mostrato che in certe condizioni di esperienza si possono introdurre due catene nel nucleo naftalinico.

Trattando la naftalina con l'acido 4-metil-3-pentenoico (o meglio con isocaprolattone), si può ottenere un prodotto acido dal quale sono stati separati due componenti.

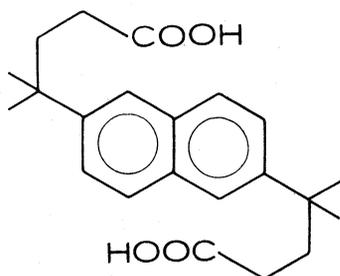
Il primo, fusibile a 108°, è stato identificato come acido 4-metil-4-(2-naftil) pentanoico(II), identico a quello già descritto [1]. L'altro, fusibile a 230-232°, è stato identificato per acido 4,4'-dimetil-4,4'-(2,6-naftalin) dipentanoico(IV) mediante spettrometria IR, RMN e di massa.

Per ciclizzazione di quest'ultimo con acido solforico o con PCl_5 e AlCl_3 si forma il dichetone 1,1,7,7-tetrametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octaidrocristen-4,10-

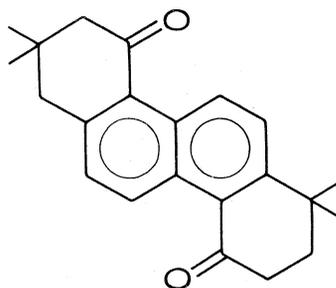
(*) Bologna, Istituto Chimico G. Ciamician e Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università.

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1973.

dione(V), la cui struttura è stata determinata mediante spettrometria IR, RMN e di massa e analisi cristallografica.

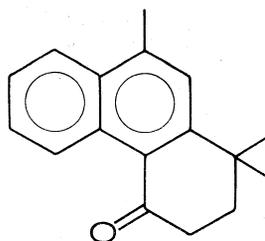


(IV)

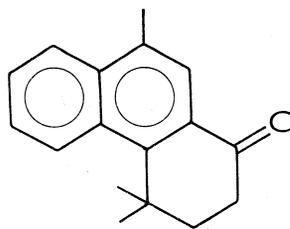


(V)

Trattando la 1-metilnaftalina con isocaprolattone si forma una miscela oleosa di acidi isomeri che per ciclizzazione conduce ai chetoni (VI) e (VII), come precedentemente descritto [1].



(VI)



(VII)

Agendo in opportune condizioni è stato possibile isolare anche un prodotto acido cristallino, fusibile a 208° C, la cui quantità varia a seconda delle condizioni di esperienza.

Tale composto non ciclizza a derivato chetonico. Il suo peso molecolare e quello del suo estere metilico, determinati per spettrometria di massa, fanno supporre una struttura derivante dall'attacco di due catene all'anello aromatico, in analogia con quanto avviene per la naftalina e ciò è stato confermato dai risultati dell'analisi RMN, dallo spettro di massa e dalla titolazione per via potenziometrica, che ha messo in evidenza la presenza nell'acido di due gruppi carbossilici.

La posizione di dette catene non è stata individuata, ma data la difficoltà a formare il corrispondente chetone è possibile che esse siano disposte in posizioni tali da ostacolare la reciproca ciclizzazione.

Al fine di determinare la struttura di questa molecola, sono state anche tentate cristallizzazioni del composto stesso e del suo estere dimetilico, onde sottoporli all'analisi cristallografica. L'esame preliminare ai raggi X ha però ripetutamente mostrato che i cristalli erano inadatti allo studio diffrattometrico, risultando geminati o parzialmente disordinati.

Nel caso invece del dichetone V si è potuto eseguire lo studio ai raggi X, che ne ha fornito la struttura cristallina e molecolare, la cui descrizione particolareggiata si ha nella parte sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE

Azione dell'isocaprolattone sulla naftalina.

G 6,4 di naftalina (0,05 M), sciolti in 25 cc di nitrobenzene, vengono addizionati a 5°C di 4,5 g di AlCl_3 anidro. Si aggiungono poi, poco alla volta, una soluzione di g 5,7 (0,05 M) di isocaprolattone in cc 5 di nitrobenzene e alternativamente, a piccole porzioni, g 8,8 di AlCl_3 (in tutto g 13,3, 0,1 M), agitando fortemente e mantenendo la temperatura tra 10–15°C.

Terminata l'aggiunta si continua ad agitare ancora per 4 ore, lasciando salire la temperatura al valore ambiente, poi si idrolizza con ghiaccio e HCl e si elimina il nitrobenzene in corrente di vapore. Il residuo, costituito da una massa cristallina, viene filtrato, purificato attraverso il sale sodico (rendimento g 5,8) e trattato con una miscela benzene-acetato di etile (75 : 25).

Da questa si separa un prodotto cristallino (g 1,23) che dopo ricristallizzazione da etanolo fonde a 230–232°C

	trov. %	C 74,52	H 8,22	PM 356 (massa)
per $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$	calc.	74,15	8,12	356

IR_(KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1} , $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 1385–1365 cm^{-1} , $\gamma(\text{=CH})_{1\text{H}}$ 893 cm^{-1} , $\gamma(\text{=CH})_{2\text{H}}$ 813 cm^{-1} [2].

RMN (DMSO): 1,37 (s, 12 H); 1,97 (s, 8 H); 7,5–8 (m, 6 H); 12 (s, 2 H).

La soluzione in benzene-acetato di etile rimanente viene cromatografata su colonna di gel di silice eluendo con benzene-acetato di etile (75 : 25). Si ottengono così g 2,75 di prodotto cristallino, che dopo ulteriore purificazione per cristallizzazione da ligroina fonde a 108°C e viene identificato per acido 4-metil-4-(2-naftil) pentanoico. Dalla colonna, per successiva eluizione con acetato di etile, si ottengono ancora g 0,18 del diacido fusibile a 230–232°C.

Azione dell'isocaprolattone sulla 1-metilnaftalina.

Ad una soluzione raffreddata di g 7 di 1-metilnaftalina (0,05 M), sciolti in cc 20 di solfuro di carbonio anidro, si aggiungono, agitando, g 4,5 di AlCl_3 anidro. Si addiziona poi un terzo di una soluzione di g 5,7 (0,05 M) di isocaprolattone in cc 5 di solfuro di carbonio e poco alla volta, mantenendo la temperatura al di sotto di 10°C, g 8,8 di AlCl_3 (in tutto g 13,3, 0,1 M), alternandolo a piccole quantità della soluzione di isocaprolattone. Terminata l'aggiunta si agita la miscela ancora per 5 ore, lasciando salire la temperatura al valore ambiente.

Si idrolizza con ghiaccio e HCl e si estrae con etere. Gli estratti eteri si lavano con alcali e la soluzione alcalina viene acidificata e successivamente estratta con etere. Per concentrazione di questa soluzione eterea si separa

un prodotto bianco cristallino (g 1,68), che dopo ricristallizzazione da cloroformio fonde a 208° C

per $C_{23}H_{30}O_4$	trov. %	C 74,20	H 8,36	PM 370 (massa)
	calc.	74,59	8,10	370
estere dimetilico				398 (massa)

$IR_{(KBr)}$: $\nu_{C=O}$ 1708 cm^{-1} ; δ (C(CH₃)₂) 1385-1365 cm^{-1} .

RMN (DMSO): 1,2 (s, 12 H); 1,8 (s, 8 H); 2,5 (s, 3 H); 7,2-7,9 (m, 5 H); 11,8 (s, 2 H).

Dalla soluzione eterea rimasta si ottiene per evaporazione un residuo di g 7,75, dal quale per cromatografia su colonna di gel di silice si possono separare ancora g 2,37 dello stesso prodotto fusibile a 208°.

Dalla colonna viene eluita inoltre una sostanza oleosa, costituita da una miscela, non separabile, di monoacidi isomeri [1].

La reazione è stata ripetuta variando le condizioni di esperienza (solvente, temperatura, tempi di reazione, rapporto dei reagenti) ed i risultati ottenuti sono raccolti nella seguente Tabella I.

TABELLA I

Solvente	Temp. °C.	Tempo	Rapporto reagenti	Acido totale	Diacido
CS ₂	5°	5 h	1 : 1	g 9,43	g 4,05
	20°	1 h 1/2	1 : 1	9,38	4,07
	46°	1 h 1/2	1 : 1	9,63	4,28
	20°	1 h 1/2	1 : 2	12,94	6,94
C ₆ H ₅ NO ₂	20°	1 h 1/2	1 : 1	11,28	5,8
	20°	1 h 1/2	1 : 2	12,30	8,24

Ciclizzazione dell'acido 4,4'-dimetil-4,4'-(2,6-naftalin)dipentanoico.

G 1 di acido 4,4'-dimetil-4,4'-(2,6-naftalin)dipentanoico (0,003 M) vengono sciolti in cc 10 di benzene anidro, trattati con g 1,26 (0,006 M) di PCl₅ e scaldati a ricadere per un'ora e mezza. Dopo raffreddamento a 0° C si aggiungono gradualmente g 1,6 (0,012 M) di AlCl₃ anidro e si agita a temperatura ambiente per mezz'ora.

Si scalda a ricadere per due ore e mezza, si idrolizza, si estrae con etere, lavando l'estratto con alcali.

Si ottiene un prodotto cristallino (g 0,6) che dopo ricristallizzazione da etanolo fonde a 230°C.

	trov %	C 82,63	H 7,72	PM 320 (massa)
per C ₂₂ H ₂₄ O ₂	calc.	82,50	7,50	320

IR_(KBr): $\nu_{C=O}$ 1658 cm⁻¹, $\delta(C(CH_3)_2)$ 1375-1360 cm⁻¹, $\gamma(=CH)_2H$ 827 cm⁻¹.

RMN (CDCl₃): 1,35 (s, 12 H); 1,95-2,2 (m, 4 H); 2,7-2,95 (m, 4 H); 7,65 (d, 2 H); 9,43 (d, 2 H).

Studio ai raggi X dell'1,1,7,7-tetrametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octaidrocrisen-4-10-dione.

Sono descritti in Tabella II i dati sperimentali:

TABELLA II

$a = 20,60 \text{ \AA}$	$V = 848,81 \text{ \AA}^3$
$b = 5,66$	$d_{\text{calc}} = 1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c = 7,34$	Sistema monoclinico
$\beta = 97^\circ 36'$	Gruppo Spaziale P 2 ₁ /a
	Z = 4

Con la geometria della equinclinazione Weissenberg e radiazione CuK α sono stati raccolti 2189 riflessi (livelli $h0l-h5l, hk0$), la cui intensità è stata misurata per confronto visivo.

Soluzione e raffinamento della struttura.

La struttura è stata risolta con i metodi diretti: in un primo tentativo di risoluzione, i sei riflessi usati per l'origine e per l'assegnazione simbolica dei segni sono stati scelti considerando le relazioni Σ_2 . Usando il programma

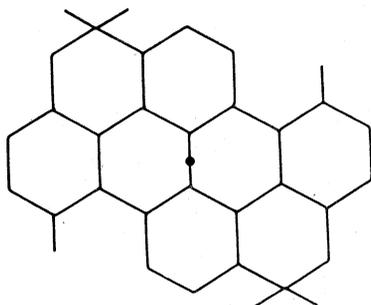


Fig. 1.

Tanfiz [3] è stato individuato il set migliore ($R_{\text{Karle}} = 24\%$) con 182 fasi determinate: la mappa Fourier forniva le coordinate di 13 atomi indipendenti che per la presenza di un centro di simmetria formavano un nucleo polici-

clico fuso di grandi dimensioni. Malgrado fosse in contrasto con la struttura prevista, la molecola trovata (fig. 1) mostrava distanze ed angoli di legame normali.

Il calcolo dei fattori di struttura basato su questi atomi dava un fattore di accordo $R = 49\%$, che non migliorava nonostante alcuni cicli di raffinamento ai minimi quadrati.

In un secondo tentativo è stato utilizzato il programma Multan [4] per scegliere i sei riflessi (origine e simboli) da inserire come dati di partenza: mentre i riflessi scelti per l'origine erano gli stessi usati nel calcolo precedente, i simboli erano assegnati dal programma stesso a riflessi diversi. È da notare che in questo caso si sono avuti due sets con R_{Karle} soddisfacente: il migliore 23% , l'altro 24% con fasi identiche a quelle del primo tentativo.

Nella mappa di Fourier basata su 181 fasi del set con $R_{\text{Karle}} = 23\%$, veniva isolata una molecola centrosimmetrica costituita da 24 atomi (fig. 2).

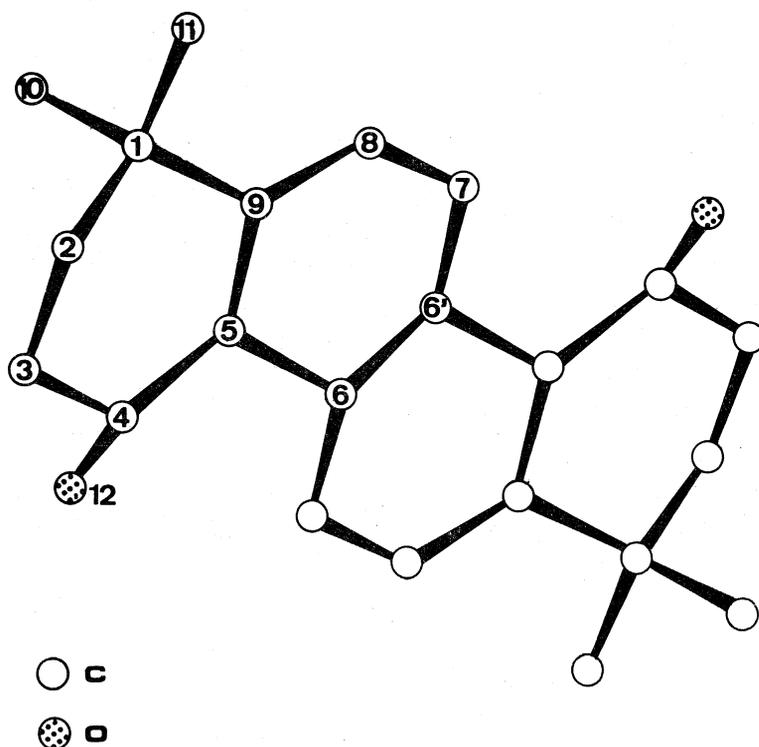


Fig. 2.

Cinque atomi coincidevano con quelli della mappa Fourier precedente.

Il primo calcolo dei fattori di struttura, basato su dodici atomi indipendenti, dava un fattore di accordo $R = 36\%$; il raffinamento ai minimi quadrati lo ha ridotto a 12% .

In Tabella III sono riportati i parametri atomici; nelle Tabelle IV e V sono riportate distanze ed angoli di legame.

TABELLA III

Coordinate atomiche frazionarie e fattori di temperatura (\AA^2).

	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	B
O(12)	0.1584(2)	0.4322(11)	0.8288(6)	5.39
C(1)	0.1338(3)	0.0691(15)	1.2861(9)	4.54
C(2)	0.1583(3)	-0.0853(16)	1.1326(9)	4.97
C(3)	0.1798(4)	0.0658(17)	0.9804(10)	5.39
C(4)	0.1399(3)	0.2882(14)	0.9365(8)	4.03
C(5)	0.0805(3)	0.3212(14)	1.0295(8)	3.52
C(6)	0.0262(3)	0.4748(14)	0.9486(8)	3.62
C(7)	-0.0258(3)	0.4299(14)	1.2301(8)	3.96
C(8)	0.0271(3)	0.2802(15)	1.3007(8)	4.28
C(9)	0.0793(3)	0.2269(14)	1.2014(8)	3.63
C(10)	0.1933(4)	0.2282(17)	1.3780(9)	5.13
C(11)	0.1136(4)	-0.0998(18)	1.4372(10)	5.73

TABELLA IV

Distanze di legame e deviazioni standard (in Angstroms).

C(1)—C(2)	1.562(11) \AA	C(4)—O(12)	1.231(9)
C(1)—C(9)	1.505(10)	C(5)—C(6)	1.479(9)
C(1)—C(10)	1.598(11)	C(5)—C(9)	1.374(9)
C(1)—C(11)	1.562(12)	C(6)—C(6')	1.424(9)
C(2)—C(3)	1.519(11)	C(7)—C(6')	1.418(9)
C(3)—C(4)	1.517(12)	C(7)—C(8)	1.424(10)
C(4)—C(5)	1.489(9)	C(8)—C(9)	1.408(9)

TABELLA V

Angoli di legame e deviazioni standard (in gradi).

C(2)—C(1)—C(9)	109.2(5)	C(5)—C(4)—O(12)	123.6(7)
C(2)—C(1)—C(10)	108.6(5)	C(4)—C(5)—C(6)	120.9(6)
C(2)—C(1)—C(11)	108.0(7)	C(4)—C(5)—C(9)	119.1(6)
C(9)—C(1)—C(10)	109.2(7)	C(6)—C(5)—C(9)	119.6(6)
C(9)—C(1)—C(11)	113.8(6)	C(5)—C(6)—C(6')	119.4(6)
C(10)—C(1)—C(11)	107.9(5)	C(6)—C(6')—C(7)	120.0(6)
C(1)—C(2)—C(3)	111.5(7)	C(6')—C(7)—C(8)	118.4(6)
C(2)—C(3)—C(4)	115.0(7)	C(7)—C(8)—C(9)	122.6(6)
C(3)—C(4)—C(5)	117.5(6)	C(1)—C(9)—C(5)	120.6(6)
O(12)—C(4)—C(3)	118.9(6)	C(1)—C(9)—C(8)	119.5(6)
		C(5)—C(9)—C(8)	119.9(6)

Considerazioni stereochimiche.

Dalla fig. 2 si riconosce la struttura di questo composto centrosimmetrico di nuova sintesi, un derivato dall'octaidrocisene. La aromaticità del nucleo centrale si estende fino a coinvolgere il carbonile e in qualche modo il C(1), come dimostra il sensibile accorciamento delle distanze adiacenti al nucleo aromatico. La equazione del piano medio del nucleo centrale è

$$9,271x + 4,520y + 2,470z = 4,734$$

e le distanze degli atomi da esso sono in Tabella VI.

TABELLA VI
Distanze dal piano (in Angstroms).

C (5)	0.007	C (7)	0.009
C (6)	-0.001	C (8)	-0.003
C (6')	-0.006	C (9)	-0.005

Le molecole sono legate da forze di Van der Waals, non essendovi alcun contatto minore di 3.3 Å.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. DRUSIANI, L. PLESSI, V. CAVRINI e A. RIGHINI, *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi*, «Atti, Accad. Scienze Lettere ed Arti Padova», 82, 607-621 (1969-70). A. DRUSIANI e L. PLESSI, *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi*. Nota II, «Atti Accad. Scienze Lettere ed Arti Padova», 83, 193-201 (1970-71).
- [2] Simboleggiatura adottata da H. A. SZYMANSKI, *Interpreted infrared spectra*, Plenum Press, New York 1964. Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrometro Hilger and Watts. Gli spettri di massa, registrati dal prof. A. G. Giumanini del Centro di Gascromatografia-Spettrometria di Massa dell'Università di Bologna, che qui ringraziamo, sono stati ottenuti con un gascromatografo-spettrometro di massa Perkin Elmer 270. Gli spettri RMN sono stati registrati dal dott. A. Bongini, che qui ringraziamo, con un Perkin Elmer R 12 B a 60 MHz, usando TMS come standard interno.
- [3] O. KENNARD, N. W. ISAACS, J. C. COPPOLA, A. J. KIRBY, S. WARREN, W. D. S. MOTHERWELL, D. G. WATSON, D. L. WAMPLER, D. H. CHENERY, A. C. LARSON, K. A. KERR e L. RIVA DI SANSEVERINO, «Nature», 225, 333 (1970).
- [4] P. M. MAIN, M. M. WOOLFSON e G. GERMAIN, *Multan: A Computer Program for the Automatic Determination of Crystal Structures*. Department of Physics, Univ. of York, England (1971).