
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ANNA MARIA CAPORUSSO, LUCIANO LARDICCI

Sulla reazione di disidratazione del 3-metil-1-pentin-3-olo

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 68 (1980), n.6, p. 539–546.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1980_8_68_6_539_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. — *Sulla reazione di disidratazione del 3-metil-1-pentin-3-olo* (*). Nota di ANNA MARIA CAPORUSSO e LUCIANO LARDICCI, presentata (**) dal Corrisp. P. PINO.

SUMMARY. — The pyrolysis of 3-methyl-1-pentyn-3-ol (I) in acetic anhydride and in the presence of *p*-toluenesulphonic acid has been again investigated. The reaction, that takes place through the corresponding acetate II, affords a complex mixture of products, the main components being (*Z*)-3-methyl-3-penten-1-yne (*Z*-IV) and (*E*)-3-methyl-3-penten-2-one (*E*-V). On the basis of previous literature reports and new experimental findings, a reasonable mechanism for the conversion of *Z*-IV to *E*-V is proposed: in this context the stereochemistry of the Rupe rearrangement is also discussed.

Per la preparazione di enini coniugati, caratterizzati da funzione acetilenica terminale, sono state largamente impiegate reazioni di disidratazione di carbinoli acetilenici [1-4]. Queste reazioni, catalizzate da acidi, forniscono di regola buone rese in enini (50-70%) a lato della formazione di vari sottoprodotti.

Nel contesto di una ricerca sulla preparazione di substrati acetilenici funzionali e sulla loro reattività, è stata nuovamente studiata la preparazione dello (*Z*)-3-metil-3-penten-1-ino (*Z*-IV) per disidratazione del 3-metil-1-pentin-3-olo (I) [3, 4]. La presente Nota riguarda la completa caratterizzazione dei prodotti della reazione nonché il loro meccanismo di formazione. In questo contesto è stato inoltre verificato il decorso stereochimico della trasposizione di I nelle condizioni generalmente adottate per la reazione di Rupe [5-7].

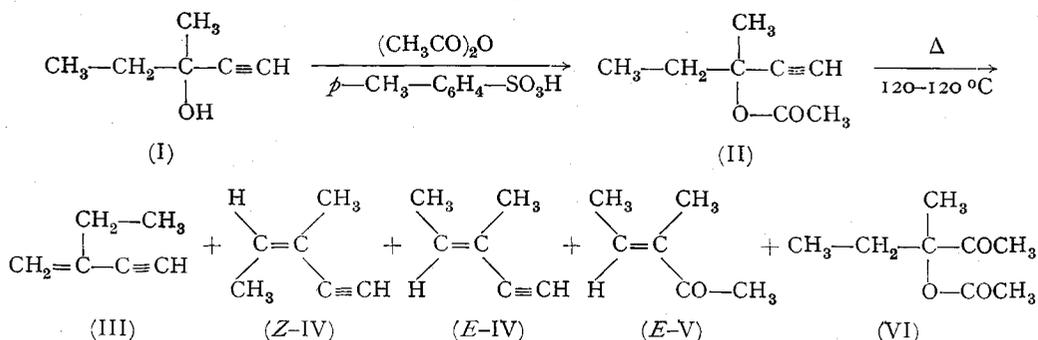
RISULTATI E DISCUSSIONE

Per reazione di I con anidride acetica, in presenza di acido *p*-toluenesolfonico e successiva distillazione (120-130 °C) si recupera (resa 61%) una miscela costituita da 3-etilbutenino (III) (22%), *Z*-IV (73%) ed (*E*)-3-metil-3-penten-1-ino (*E*-IV) (5%) [3, 4]. Dal residuo della distillazione si ottiene (*E*)-3-metil-3-penten-2-one (*E*-V) (resa 18%) oltre a piccole quantità di 3-metil-3-acetossipentan-2-one (VI) (resa 2%) (Schema 1).

(*) Lavoro effettuato presso il Centro di Studio del C.N.R. per le Macromolecole Stereordinate ed Otticamente attive, Istituto di Chimica Organica, Facoltà di Scienze M.F.N., Università di Pisa.

(**) Nella seduta del 26 giugno 1980.

SCHEMA I



Le migliori rese nei prodotti volatili III, Z-IV ed E-IV si ottengono per lenta distillazione della miscela di reazione durante la pirolisi⁽¹⁾.

La struttura di tutti i composti ottenuti è stata confermata sulla base delle principali proprietà chimico-fisiche [4-6, 8] e mediante determinazioni spettroscopiche I.R. e R.M.N.

Allo scopo di verificare la natura della specie che effettivamente si pirolizza nelle condizioni sperimentali adottate, I è stato fatto reagire con anidride acetica in presenza di acido *p*-toluensolfonico a 0 °C e si è ottenuto, con resa quantitativa, 3-metil-3-acetossi-1-pentino (II). Un'analoga reazione, condotta in assenza di acido *p*-toluensolfonico, ha indicato che la formazione di II è praticamente nulla. È stato inoltre dimostrato che la decomposizione termica di II procede solo in presenza di acido *p*-toluensolfonico e che la distribuzione dei prodotti, ottenuta nella pirolisi di II preformato, è analoga a quella relativa allo Schema 1.

Questi risultati indicano pertanto che, nelle condizioni sperimentali adottate [3, 4], l'acido *p*-toluensolfonico catalizza sia la reazione di formazione di II sia la sua decomposizione termica. In questo contesto è interessante rilevare che III, Z-IV, E-IV ed E-V (Schema 1) si ottengono, con analoga distribuzione percentuale sebbene con bassa conversione (30%), anche per pirolisi di I, a 120 °C, in presenza di acido *p*-toluensolfonico.

Per quanto concerne la formazione dell'(E)-3-metil-3-penten-2-one (E-V) [6, 8], che risulta il solo prodotto carbonilico α , β -insaturo presente in quantità non trascurabile nel residuo della reazione di pirolisi, essa potrebbe essere consistente *a*) con una reazione di eliminazione di acido acetico da VI, a sua volta derivato dalla idratazione del triplo legame di II, e/o *b*) con l'idratazione di Z-IV e/o E-IV che si dovrebbe realizzare nei due casi con differenti decorsi stereochimici.

Per decomposizione termica del chetoestere VI, a 120 °C (2 ore) in presenza di acido *p*-toluensolfonico, si recupera in effetti E-V con rese praticamente quantitative seppure con basse conversioni (20-30%), che non aumentano comunque in maniera sensibile prolungando il tempo di reazione.

(1) La sostituzione dell'acido *p*-toluensolfonico con l'acido metanosolfonico non comporta variazioni notevoli né delle rese né della distribuzione relativa dei vari prodotti.

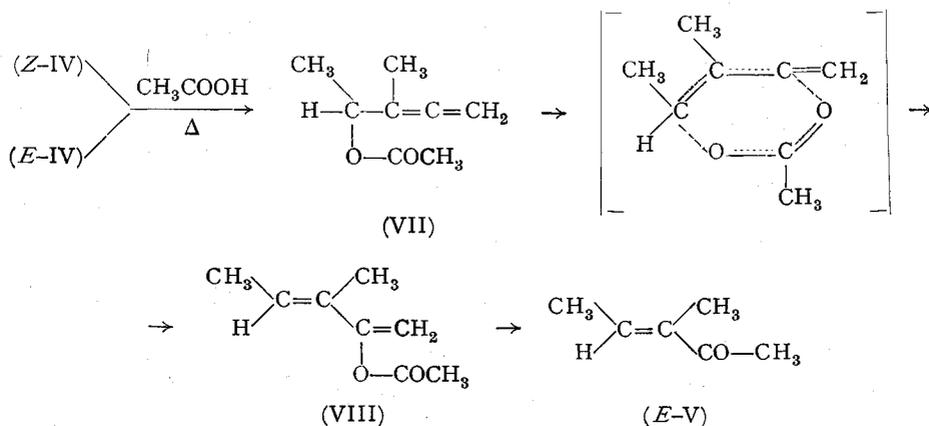
Allo scopo di verificare se anche *Z*-IV e/o *E*-IV potessero essere precursori del chetone *E*-V, campioni dei due enini in acido acetico ed anidride acetica (*rapporti molarli enino: acido acetico: anidride acetica* = 1 : 10 : 2, 5) sono stati mantenuti a 130 °C per 3 ore in presenza di acido *p*-toluensolfonico. In entrambi i casi il chetone *E*-V è stato recuperato come unico prodotto con resa quantitativa (conversione 100%).

Sulla base di queste evidenze sperimentali è stato possibile confermare che tale chetone si origina prevalentemente per idratazione del triplo legame di *Z*-IV, che rappresenta in effetti il prodotto principale della reazione di pirolisi, e di *E*-IV (Schema 1) [5-7]. Si deve quindi concludere che il decorso stereochimico della reazione di idratazione risulta differente per i due enini *Z*- ed *E*- e conduce allo stesso chetone *E*-V rispettivamente con inversione e ritenzione di configurazione al doppio legame.

Seguendo nel tempo la formazione dei prodotti della reazione di idratazione dei due enini è stato possibile escludere una equilibratura $Z\text{-IV} \rightleftharpoons E\text{-IV}$ ed inoltre, in entrambi i casi, è stata notata la presenza di un composto VII al quale, mediante determinazioni spettroscopiche, è stata attribuita la struttura del 3-metil-4-acetossi-1,2-pentadiene. La percentuale di VII rimane pressochè costante durante il decorso della reazione, ma si abbatte bruscamente al termine di questa.

Sulla base di questa evidenza sperimentale e per analogia con quanto noto in letteratura sull'addizione 1,4 di acidi a sistemi eninici coniugati [9, 10] e sulla trasposizione di acetati acetilenici ad acetati allenici [11, 12], il chetone *E*-V potrebbe derivare da addizione coniugata di acido acetico al sistema eninico di *Z*-IV ed *E*-IV a dare VII che, per successiva trasposizione acilica 1,3, formerebbe, con completa stereospecificità, VIII precursore di *E*-V (Schema 2) ⁽²⁾.

SCHEMA 2



(2) Dall'esame dei modelli molecolari del composto VII risulta chiaramente che la trasposizione acilica 1, 3, nel contesto del meccanismo a sei centri proposto, può realizzarsi solo quando i due gruppi metilici legati ai carboni 3 e 4 del sistema si trovano in una conformazione coplanare quasi eclissata.

Sotto questo profilo abbiamo ritenuto interessante verificare il decorso stereochimico della trasposizione di Rupe impiegando I nelle condizioni sperimentali nelle quali questa reazione viene generalmente condotta [5, 6, 13].

Il 3-metil-1-pentin-3-olo (I) è stato quindi trattato sia con eccesso di acido formico all'ebollizione [5] sia con miscela acido acetico-acido solforico a 30 °C [6].

In entrambi i casi, nella miscela di reazione è stato identificato un solo composto carbonilico α, β -insaturo corrispondente al chetone *E-V*. Inoltre, interrompendo la reazione prima che giunga a completezza, ovvero eliminando per distillazione i prodotti volatili dalla miscela di reazione, è stato possibile verificare la formazione dei tre enini isomeri III, *Z-IV* ed *E-IV* fra i quali *Z-IV* risulta sempre preponderante (ca. 80%).

Quindi, ammettendo valido per la trasposizione di Rupe un meccanismo di disidratazione-idratazione [13], il decorso stereochimico della reazione stessa dovrebbe prevedere una inversione di configurazione al doppio legame nel processo di idratazione dell'enino *Z* al composto carbonilico *E*. Infatti, campioni di *Z-IV*, nelle condizioni sperimentali adottate [5, 6], forniscono per idratazione, come unico prodotto, il chetone *E-V*.

Pertanto, almeno per quanto concerne il caso da noi studiato, anche per la reazione di Rupe dovrebbe essere valida una sequenza di reazioni analoga a quella riportata nello Schema 2. In effetti la presenza di piccole quantità dell'acetato allenico VII tra i prodotti della idratazione di *Z-IV* con acido acetico-acido solforico [6] risulta in accordo con questa conclusione.

PARTE SPERIMENTALE

I punti di ebollizione ed i punti di fusione, determinati con apparecchio di Kofler, non sono stati corretti. Gli spettri I.R. (*film liquido*) sono stati eseguiti con spettrofotometro Perkin-Elmer Mod. 225. Gli spettri M.S. sono stati registrati con uno spettrometro MS-GC Variant Mat CH-7 a 70 eV. Gli spettri R.M.N. sono stati eseguiti con apparecchi Varian T60 e Jeol PS 100 (CCl_4 , *TMS rif. int.*). Le analisi gas-cromatografiche sono state effettuate con gas-cromatografo Parkin-Elmer 3920 B, usando azoto come gas trasportatore e colonne di 2 m \times 0,29 cm (8% Carbowax 20 M + 2% KOH su Chromosorb W 80-100 mesh).

Disidratazione del 3-metil-1-pentin-3-olo (I).

Grammi 187 (moli 1,91) di I vengono aggiunti a 0 °C, ad una miscela di g 12 (mmoli 63) di acido *p*-toluensolfonico e ml 255 (moli 2,38) di anidride acetica. Terminata l'aggiunta (1 ora), la miscela di reazione viene mantenuta a 120-130 °C e, mediante distillazione, si raccoglie una frazione avente p.eb. 60-80 °C, che, lavata successivamente con acqua, con soluzione di Na_2CO_3 e seccata su Na_2CO_3 anidro, fornisce g 93 (resa 61%) di una miscela di prodotti

che, all'analisi gas-cromatografica (40 °C, 10 ml min⁻¹ N₂), risulta costituita per il 22 % da 3-etilbutenino (III), per il 73 % da (*Z*)-3-metil-3-penten-1-ino (*Z*-IV), e per il 5 % da (*E*)-3-metil-3-penten-1-ino (*E*-IV) [4]. I tre enini isomeri III, *Z*-IV ed *E*-IV, vengono recuperati chimicamente puri per rettificazione della miscela con una colonna a banda ruotante « Auto Annular Still », Perkin-Elmer 251.

Il composto III presenta p.eb. 63 °C, n_D^{25} 1,4215. I.R. bande a cm⁻¹ 3300, 3100, 2100, 1620, 900, 630. R.M.N. δ ppm 1,10 (*t*, 3 H, CH₃), 2,17 (*q*, 2 H, CH₂C=), 2,77 (*s*, 1 H, \equiv CH) e 5,28 (*m*, 2 H, =CH₂).

Il composto *Z*-IV presenta p.eb. 69 °C, n_D^{25} 1,4317, I.R. bande a cm⁻¹ 3300, 3020, 2100, 815, 620. R.M.N. δ ppm 1,76 (*d*, 3 H, CH₃C=), 1,83 (*s*, 3 H, CH₃C=), 3,00 (*s*, 1 H, \equiv CH) e 5,77 (*m*, 1 H, —CH=).

Il composto *E*-IV presenta p.eb. 79 °C, n_D^{25} 1,4419. I.R. bande a cm⁻¹ 3300, 3040, 2100, 1640, 830, 620. R.M.N. δ ppm 1,66 (*d*, 3 H, CH₃C=), 1,73 (*s*, 3 H, CH₃C=), 2,63 (*s*, 1 H, \equiv CH) e 5,93 (*m*, 1 H, —CH=).

Il residuo della distillazione, ripreso con acqua, viene estratto con etere. Per distillazione frazionata degli estratti eteri si ottengono g 34 (moli 0,34) di (*E*)-3-metil-3-penten-2-one (*E*-V) e g 6 (mmoli 38) di 3-metil-3-acetosipentan-2-one (VI).

Il composto *E*-V [5, 6, 8] presenta p.eb. 139 °C, $n_D^{28,5}$ 1,4454. I.R. bande a cm⁻¹ 3050, 1665, 1640, 820. R.M.N. δ ppm 1,72 (*m*, 3 H, $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O}=\text{C} \end{array} \right\} \text{C}=\text{; } J_{1,2} \text{ Hz}$), 1,83 (*dq*, 3 H, CH₃C=; $J_{7,2}$ e 1,2 Hz), 2,21 (*s*, 3 H, CH₃CO) e 6,73 (*qq*, 1 H, —CH=; $J_{7,0}$ e 1,2 Hz). Il 2,4-dinitrofenilidrazone di *E*-V, ricristallizzato da etanolo, presenta p.f. 198 °C.

Il composto VI presenta p.eb. 85 °C a 17 mmHg. M.S. *m/e* (intensità relativa) 158 (M⁺, 2%), 140, 115 (33%), 98 (1%), 83 (4%), 73 (85%), 55 (17%), 43 (100%). R.M.N. δ ppm 0,87 (*t*, 3 H, CH₃), 1,40 (*s*, 3 H, CH₃C $\left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$), 1,95 (*m*, 2 H, CH₂C $\left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$), 2,00 (*s*, 3 H, CH₃CO) e 2,03 (*s*, 3 H, CH₃CO).

Reazione di I con anidride acetica.

Grammi 10 (moli 0,102) di I vengono aggiunti, a 0 °C, ad una soluzione di g 0,63 (mmoli 3,3) di acido *p*-toluensolfonico in ml 13,4 (moli 0,120) di anidride acetica. Terminata l'aggiunta, la miscela di reazione viene ripresa con acqua ed estratta con etere. Per distillazione degli estratti eteri si ottengono g 14 (moli 0,100) di 3-metil-3-acetossi-1-pentino (II) [5] avente p.eb. 75 °C a 50 mmHg, n_D^{25} 1,4240. R.M.N. δ ppm 1,00 (*t*, 3 H, CH₃), 1,60 (*s*, 3 H, CH₃C—O), 1,89 (*m*, 2 H, CH₂C—O), 1,94 (*s*, 3 H, CH₃CO) e 2,70 (*s*, 1 H, \equiv CH).

Dalla reazione, ripetuta sulle stesse quantità dei reagenti, ma in assenza di acido *p*-toluensolfonico, si recupera quantitativamente I.

Reazioni di pirolisi di I, II e VI in presenza di acido p-toluensolfonico.

La reazione viene effettuata mantenendo il substrato per 2 ore, a 120-130 °C, in presenza di acido *p*-toluensolfonico (rapporto molare substrato: acido *p*-toluensolfonico = 1 : 0,033) e distillando i prodotti volatili che si formano. Le distribuzioni percentuali dei prodotti ottenuti, valutate mediante analisi gas-cromatografica (40-190 °C, 10 ml min⁻¹ N₂) del grezzo di reazione e/o frazioni di distillazione a peso noto, sono qui di seguito riportate:

SUBSTRATO	CONVERSIONE %	PRODOTTI OTTENUTI, moli %				
		III	Z-IV	E-IV	E-V	VI
I	28	24	60	5	11	—
II (a)	100	18	55	5	19	3
VI	20	—	—	—	100	—
VI (b)	28	—	—	—	100	—

(a) II mantenuto a 150 °C per 2 ore, in assenza di acido *p*-toluensolfonico, viene recuperato quantitativamente.

(b) Rapporto molare VI : acido *p*-toluensolfonico = 1 : 0,2.

Reazioni di trasposizione di I.

Metodo A: con acido formico [5].

Grammi 4,9 (mmoli 50) di I e g 28,8 (moli 0,50) di acido formico all'80% vengono mantenuti all'ebollizione per 1 ora e 30'; la miscela di reazione, dopo raffreddamento, viene ripresa con acqua ed estratta con pentano. L'analisi gas-cromatografica (40-190 °C, 8 °C min⁻¹, 10 ml min⁻¹ N₂) della fase pentanica mostra la presenza di III (17%), Z-IV (14%) ed E-V (69%).

La reazione viene ripetuta, con le stesse quantità dei reagenti eliminando per distillazione i prodotti volatili dalla miscela di reazione. Il distillato, analizzato alla gas-cromatografia (40 °C, 10 ml min⁻¹ N₂) risulta costituito da una miscela di III (11%), Z-IV (79%) ed E-IV (10%), mentre il residuo della distillazione è costituito da I non reagito (52%) e dal chetone E-V (48%).

Metodo B: con acido acetico/acido solforico [6].

Una miscela di g 8,0 (mmoli 81) di I, ml 17 di acido acetico glaciale e ml 0,7 di H₂SO₄ conc. viene mantenuta a 30 °C per 5', quindi ripresa con acqua ed estratta con pentano. L'analisi gas-cromatografica degli estratti

pentanici indica la presenza nella miscela di reazione di III (4%), Z-IV (33%), E-IV (2%) ed E-V (5%), oltre a I non reagito (23%) ed al corrispondente acetato II (33%).

Reazione di idratazione di E-IV.

Una miscela di g 2,0 (mmoli 25) di E-IV, g 15 (mmoli 250) di acido acetico glaciale, g 6,4 (mmoli 62,5) di anidride acetica e g 0,470 (mmoli 2,5) di acido *p*-toluensolfonico, viene mantenuta a 130 °C per 3 ore, quindi ripresa con acqua ed estratta con pentano. Per distillazione degli estratti pentanici si ottengono g 2,35 (mmoli 24) di E-V.

Una analoga miscela di reagenti viene mantenuta a 130 °C per 30', quindi trattata come descritto in precedenza. L'analisi gas-cromatografica (40-190 °C, 8 °C min⁻¹, 10 ml min⁻¹ N₂) indica la presenza nella miscela di reazione del 3-metil-4-acetossi-1,2-pentadiene (VII) (8%) oltre ad E-IV non reagito (81%) ed al chetone E-V (11%). Il composto VII, recuperato per successive distillazioni frazionate, mostra M.S. *m/e* (intensità relativa) 140 (M⁺), 125, 112, 98 (45%), 83 (29%), 81 (8%), 79 (13%), 55 (17%), 53 (11%), 43 (100%), 39 (11%). I.R. bande a cm⁻¹ 1955, 1730, 1230. R.M.N. δ ppm 1,33 (*d*, 3H, CH₃C<C=O), 1,79 (*s*, 3H, CH₃C=), 2,05 (*s*, CH₃C<C=O), 4,75 (*m*, 2H, C=C=CH₂) e 5,33 (*m*, 1H, CH<C=OCO).

Reazioni di idratazione di Z-IV.

Campioni di Z-IV, trattati nelle condizioni di seguito indicate, vengono ripresi con acqua, estratti con pentano e seccati su Na₂SO₄ anidro. L'analisi gas-cromatografica (40-190 °C, 8 °C min⁻¹, 10 ml min⁻¹ N₂) della fase pentanica indica la presenza del chetone E-V, con le conversioni e le rese riportate:

a) con acido acetico, anidride acetica ed acido *p*-toluensolfonico (rapporti molarli 1 : 10 : 2,5 : 0,1), a 130 °C per 3 ore, conversione 100%, resa 100%.

Interrompendo la reazione a tempi diversi si nota la formazione di piccole quantità (0,5%) del composto VII.

b) con eccesso di acido formico all'80% [5], all'ebollizione per 1 ora, conversione 21%, resa ≥ 95%.

c) con eccesso di acido acetico e tracce di H₂SO₄ conc. [6], a 30 °C per 5', conversione 14%, resa ≥ 90%.

In questo ultimo caso sono presenti tracce del composto VII.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. F. THOMPSON JR., J. G. BURR e E. N. SHAW (1941) - « J. Am. Chem. Soc. », 63, 186.
- [2] A. F. THOMPSON JR., N. A. MILAS e I. ROVNO (1941) - « J. Am. Chem. Soc. », 63, 752.
- [3] J. C. TRAYNARD (1962) - « Bull. Soc. Chim. France », 19.
- [4] M. BERTRAND e H. MONTI (1968) - « Tetrahedron Letters », 1069.
- [5] G. F. HENNION, R. B. DAVIS e D. E. MALONEY (1949) - « J. Am. Chem. Soc. », 71, 2813.
- [6] M. APPARU e R. GLENAT (1968) - « Bull. Soc. Chim. France », 1106.
- [7] M. APPARU e R. GLENAT (1968) - « Bull. Soc. Chim. France », 1113.
- [8] H. O. HOUSE e R. S. RO (1958) - « J. Am. Chem. Soc. », 80, 2428.
- [9] J. C. HAMLET, H. B. HENBEST e E. R. H. JONES (1951) - « J. Chem. Soc. », 2652.
- [10] W. H. CAROTHERS e G. J. BERCHET (1933) - « J. Am. Chem. Soc. », 55, 2807.
- [11] P. D. LANDOR e S. R. LANDOR (1956) - « J. Chem. Soc. », 1015.
- [12] V. T. RAMAKRISHNAN, K. V. NARAYANAN e S. SWAMINATHAN (1967) - « Chem. Ind. (London) », 2082.
- [13] S. SWAMINATHAN e K. V. NARAYANAN (1971) - « Chem. Rev. », 71, 429.