

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXVII - ANNO 1970

PROCESSI VERBALI 1970

I N D I C E

MEMORIE

| | |
|---|--------|
| BOTTARI F., MACCHIA B. - Stereochimica delle reazioni con acido tricloroacetico e acido cloridrico di alcuni ossidi di stilbene sostituiti . . . | Pag. 1 |
| LARDICCI L., MENICAGLI R. - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butanol e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica | » 25 |
| CECCANTI G. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - Su alcuni composti organo-metallici otticamente attivi contenenti gruppi fenilici | » 40 |
| DI FRAIA T. - Resti di un villaggio della cultura tipo Serra d'Alto a Saldone presso Metaponto (Lucania) | » 54 |
| GRIFONI CREMONESI R. - I materiali preistorici della Toscana esistenti al Museo Civico di Grosseto | » 78 |
| RAU A., TONGIORGI M. - Tane ad U fossili del «genere» <i>Corophioides</i> negli «Scisti verdi» (Carnico inferiore) dei Monti Pisani | » 92 |
| RAMA S., PAGGI A. - Sulla utilità dell'impiego di lasers nello studio di fumi da combustione | » 102 |
| MENCHETTI S. - Sulla arsenopolibasite del Canale dell'Angina (Alpi Apuane) | » 111 |
| BONATTI S., FRANZINI M., SCHIAFFINO L. - The Bagnone meteorite | » 123 |
| CAPEDRI S. - Le geminazioni dei plagioclasti in relazione all'origine delle ofioliti appenniniche ad albite | » 134 |
| BRONDI A., GHEZZO C., GUASPARRI G., RICCI C. A., SABATINI G. - Le vulcaniti paleozoiche nell'area settentrionale del Complesso effusivo atesino. Nota I - Successione stratigrafica, assetto strutturale e vulcanologico nella Val Sarentina | » 155 |
| GRAZZINI M. - Idrogranati nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze) | » 201 |
| MORI G., TOZZI C. - Resti di un insediamento piceno al Colle del Telegrafo a Pescara | » 217 |
| FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Osservazioni micromorfologiche e sedimentologiche su alcuni paleosuoli dei dintorni di Grosseto | » 231 |
| FONDI R. - <i>Prolagus sardus</i> WAGNER (<i>ochotonidae</i> , <i>lagomorpha</i> , <i>mammalia</i>) da una breccia ossifera della Montagnola senese | » 260 |
| DI FRAIA T. - Tracce di uno stanziamento neolitico all'aperto presso Paterno (L'Aquila) | » 289 |

| | |
|--|----------|
| BRANDI G. P., CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., GIANNELLI L., MONTEFORTI B., SALVATORINI G. - Il Pliocene del bacino del Tevere fra Celleno (Terni) e Civita Castellana (Viterbo). Stratigrafia ed evoluzione tettonica | Pag. 308 |
| SIGHINOLFI G. P. - Investigations into the deep levels of the continental crust: petrology and chemistry of the granulite facies terrains of Bahia (Brazil) | » 327 |
| RIVALENTI G. - Genetical problems of banded amphibolites in the Frederikshåb district, South West Greenland | » 342 |
| RIVALENTI G., SIGHINOLFI G. P. - Geochemistry and differentiation phenomena in basic dikes of the Frederikshåb district, South West Greenland | » 358 |

PROCESSI VERBALI

| | |
|---|----------|
| Adunanza del 15 gennaio 1970 | Pag. 381 |
| Adunanza del 12 marzo 1970 | » 383 |
| Adunanza del 14 maggio 1970 | » 385 |
| Adunanza del 9 luglio 1970 | » 385 |
| Adunanza del 12 novembre 1970 | » 386 |
| Adunanza straordinaria del 10 dicembre 1970 | » 387 |
| <i>Statuto</i> | » 389 |
| <i>Regolamento</i> | » 395 |
| <i>Elenco dei soci per l'anno 1970</i> | » 399 |

G. M. CECCANTI, G. P. GIACOMELLI, L. LARDICCI *

SU ALCUNI COMPOSTI ORGANOMETALLICI
OTTICAMENTE ATTIVI CONTENENTI GRUPPI FENILICI **

Riassunto — Viene descritta la preparazione di alcuni composti organometallici otticamente attivi dello zinco, del boro e dell'alluminio contenenti gruppi fenilici sul carbonio asimmetrico in β al metallo. Di tali composti è discusso lo stato di associazione molecolare e viene determinata la relazione tra purezza ottica e potere rotatorio.

Summary — Zinc and boron alkyls, containing optically active 2-phenylbutyl and 2-phenyl-3-methylbutyl groups, have been prepared by reacting respectively anhydrous zinc chloride and boron trifluoride etherate with optically active Grignard reagents. By reaction of the corresponding boron derivatives with $AlEt_3$ we prepared successively (+)tris-[(S)-2-phenylbutyl]- and (+)tris-[(S)-2-phenyl-3-methylbutyl]-aluminium.

All the compounds, obtained in a good yield, are monomeric in benzene solution.

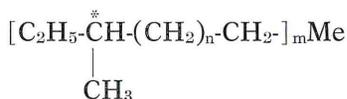
The relationship between the rotatory power and optical purity of the organometallic derivatives has been determined by hydrolyzing zinc and aluminium alkyls to optically active 2-phenylbutane or 2-phenyl-3-methylbutane and by converting (+)tris-[(S)-2-phenylbutyl]-boron to (+)(S)-2-phenyl-1-butanol.

Taking into consideration optical purities of starting materials and products, it is concluded that all the reactions involved in the synthesis proceed with retention of configuration and no racemization. Boron and aluminium alkyls prepared do not isomerize in the adopted experimental conditions.

Mentre sono noti composti organometallici otticamente attivi di elementi del II e III gruppo del sistema periodico di formula generale (I) (L. LARDICCI e L. LUCARINI [1964], P. PINO et Al. [1962], L. LARDICCI et Al. [1965, 1966]) non sono descritti in letteratura composti organometallici otticamente attivi caratterizzati dalla presenza di gruppi fenilici nel radicale alchilico legato al metallo, se

* Istituto di Chimica Organica della Facoltà di Scienze M.F.N. Università di Pisa.
Istituto di Chimica delle macromolecole del CNR - Pisa.

** Dalla tesi di laurea di G. M. Ceccanti.



(I)



(II)

n = 0, 1, 2
Me = Be, Zn, Cd, B, Al, Ga, In

Me = Zn, B, Al
R = -C₂H₅, -i.C₃H₇

si eccettua il bis-(2-fenilpropil)-zinco recentemente preparato nel nostro istituto (E. CHIELLINI et Al. [1969]).

In vista delle informazioni che possono essere ricavate dall'impiego di tali composti in alcune reazioni organiche e nel quadro più generale dello studio della loro stabilità termica (L. LARDICCI et Al. [1965]) e del chimismo delle reazioni cui essi partecipano (L. DE BERNARDI [1965], P. PINO et Al. [1968]) appariva utile poter disporre di composti organometallici di formula generale (II). Tra l'altro di notevole importanza si presentava il loro impiego nella indagine sulla stereochimica di alcune reazioni organiche, in particolare di quelle cui partecipano substrati insaturi e sistemi catalitici del tipo Ziegler-Natta (P. PINO et Al. [1968], F. CIARDELLI et Al. [1968], E. CHIELLINI et Al. [1969], L. LARDICCI et Al. [1969]).

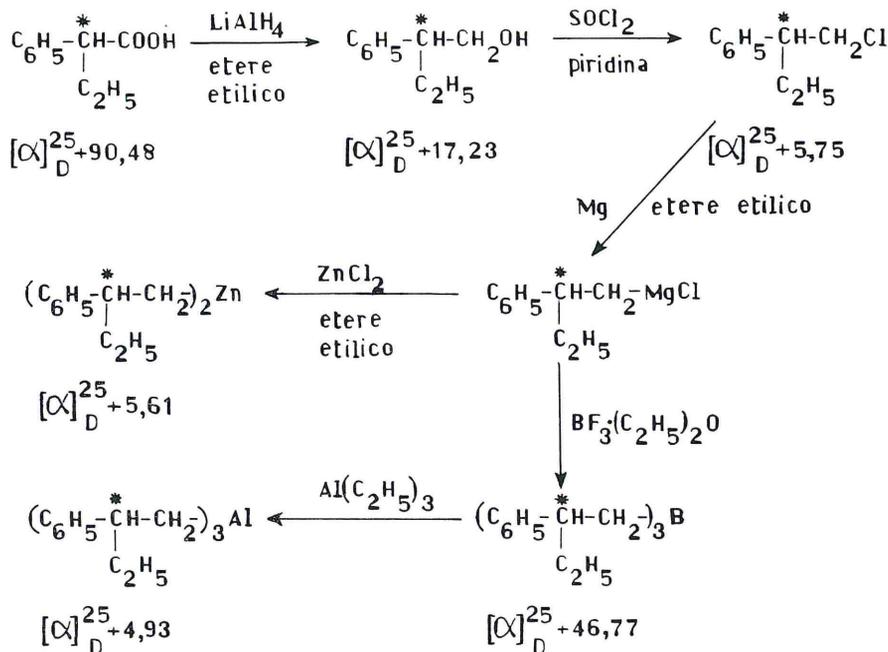
Nella presente nota riferiamo sulla preparazione, sulla relazione tra potere rotatorio e purezza ottica e su alcune proprietà fisiche di composti organometallici (II) dello zinco, del boro e dell'alluminio.

PREPARAZIONE DEI COMPOSTI ORGANOMETALLICI (II) OTTICAMENTE ATTIVI

La preparazione dei composti organometallici (II) (Schemi 1 e 2) venne effettuata a partire dai corrispondenti acidi otticamente attivi, dei quali era nota la relazione potere rotatorio-configurazione assoluta e potere rotatorio-purezza ottica (L. LARDICCI et Al. [1968], L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969 a])⁽¹⁾.

(1) I valori massimi del potere rotatorio dell'acido (+)(S)-2-fenil-3-metilbutanoico e del (+)(S)-2-fenil-3-metilbutano sono stati valutati nel quadro di una recente ricerca i cui risultati non sono stati ancora pubblicati (L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969 a]).

SCHEMA 1

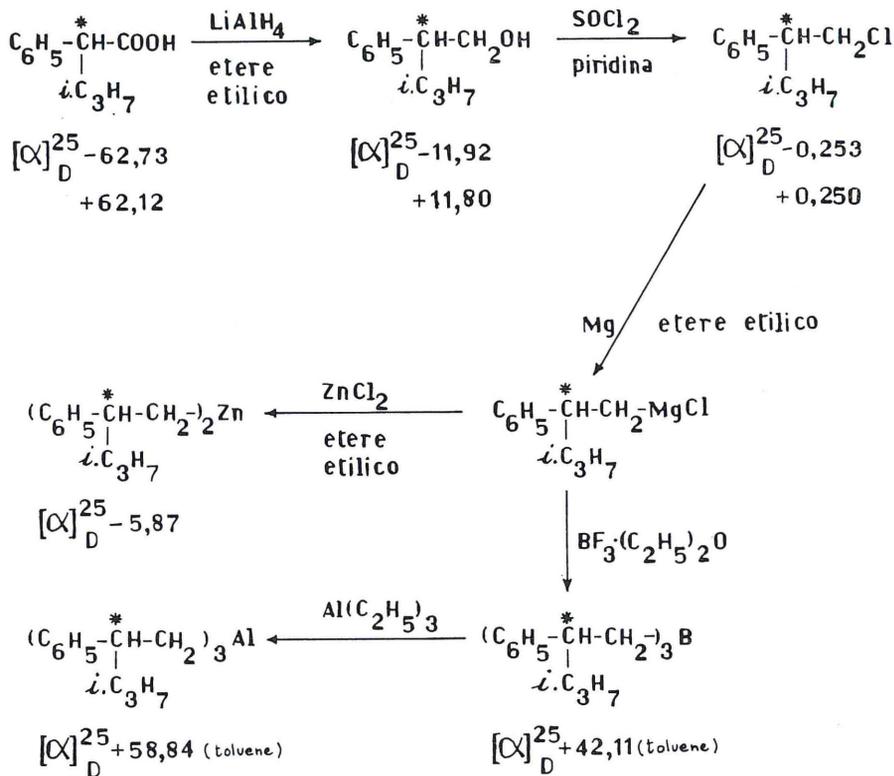


La sintesi del (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]- e del (—)bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco, del (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]- e del (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro venne condotta attraverso i corrispondenti reattivi di Grignard per reazione rispettivamente con cloruro di zinco fuso (L. LARDICCI e L. LUCARINI [1964]) e trifluoruro di boro eterato (P. PINO et Al. [1962]) (Schemi 1 e 2).

Il (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]- e il (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-alluminio vennero invece preparati per reazione di scambio tra i corrispondenti derivati del boro ed alluminio trietile (Schemi 1 e 2), analogamente a quanto già descritto per altri alluminio alchili otticamente attivi (L. LARDICCI et Al. [1966], G. P. GIACOMELLI [1967]).

Le rese risultarono comprese tra il 70 e l'80% (rispetto al reattivo di Grignard impiegato) nel caso dei boro alchili (II) e del (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]-zinco, mentre furono inferiori per il (—)

SCHEMA 2



bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco. La preparazione degli alluminio alchili mediante reazione di scambio si effettuò invece con rese del 73%.

I composti organometallici preparati sono liquidi incolori, di elevata viscosità ed in relazione al loro punto di ebollizione vennero recuperati dalle miscele di reazione e purificati mediante distillazione molecolare.

Nella Tabella 1 sono riassunte, unitamente ai risultati delle determinazioni crioscopiche in benzene, alcune proprietà fisiche di (II), determinate su campioni distillati immediatamente prima dell'uso.

TABELLA 1

Proprietà fisiche dei composti organometallici otticamente attivi di formula generale (II).

| R | Me | d_{4}^{25} | $[\alpha]_{D}^{25}$ | Peso molecolare | |
|--------------------------------|----|--------------|----------------------|--------------------|-------|
| | | | | trov. ^a | calc. |
| -C ₂ H ₅ | Zn | 1,104 | + 5,61 | 327 | 331,7 |
| | B | 0,960 | + 48,12 | 414 | 410,4 |
| | Al | 0,986 | + 4,93 | 433 | 426,5 |
| -C ₃ H ₇ | Zn | 1,045 | - 5,87 | 362 | 359,8 |
| | B | 0,953 | + 58,84 ^b | 452 | 452,5 |
| | Al | n. d. | + 42,11 ^b | 470 | 468,6 |

a) determinato per crioscopia in benzene; b) determinati in soluzione toluenica.

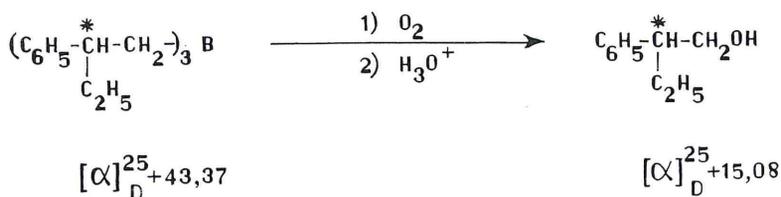
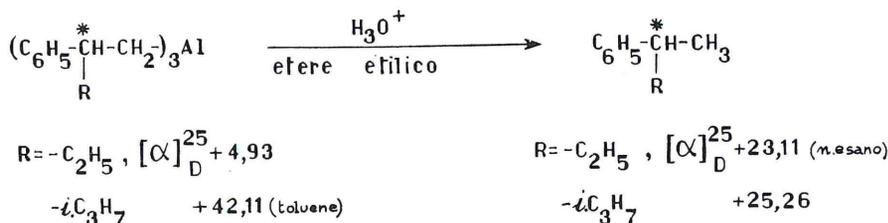
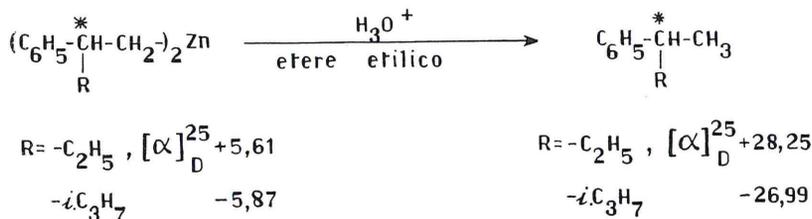
DETERMINAZIONE DELLA RELAZIONE TRA PUREZZA OTTICA E POTERE ROTATORIO DEI COMPOSTI ORGANOMETALLICI (II)

La determinazione della relazione tra purezza ottica e potere rotatorio di (II) venne effettuata per conversione di questi ai corrispondenti alcoli o fenilalcani otticamente attivi (Schema 3) (L. LARDICCI et Al. [1968], L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969 a]).

Mentre l'idrolisi degli zinco ed alluminio alchili a fenilalcani si effettuò con rese elevate (65-90%), dalla reazione di ossidazione del (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro si recuperò (+)(S)-2-fenil-1-butano con una resa inferiore al 50% a causa dei sottoprodotti formati nella reazione stessa e delle condizioni relativamente blande impiegate.

La Tabella 2 riporta la racemizzazione massima incontrata nella preparazione dei vari composti organometallici (II) a partire dai

SCHEMA 3



corrispondenti acidi otticamente attivi, valutata in base alle purezze ottiche minime dei composti di riferimento recuperati⁽¹⁾⁽²⁾.

I risultati ottenuti mostrano che i campioni di (II) preparati hanno una elevata purezza ottica ($\geq 90\%$) confrontabile con quella degli acidi impiegati nella loro sintesi (Schemi 1 e 2). Le piccole differenze riscontrate potrebbero essere in effetti attribuite sia a piccoli errori sperimentali sia a lievi racemizzazioni nel corso della loro preparazione e purificazione.

⁽²⁾Un campione di (+)(S)-2-fenilbutano ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 28,25$, p.o. 96,4%) (L. LARDICCI et Al. [1968]) in *n*.esano mostrava $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 24,20$ ($c = 1,611$), per cui al (+)(S)-2-fenilbutano otticamente puro può essere attribuito $[\alpha]_{\text{D}}^{25}_{\text{max}} + 25,10$ (*n*.esano).

TABELLA 2

Racemizzazione nella preparazione dei composti organometallici (II) a partire dai corrispondenti acidi otticamente attivi.

| R | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-COOH}$ R | | (II) | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{-X}$ R | | | Racemizzazione % |
|----------------------------------|--|---------------------|------|----------------------|---|----------------------|---------------------|---------------------|
| | $[\alpha]_D^{25}$ | purezza ottica % | Me | $[\alpha]_D^{25}$ | X | $[\alpha]_D^{25}$ | purezza ottica % | |
| -C ₂ H ₅ | | | Zn | + 5,61 | H | + 28,25 | 96,4 | 1,0 |
| | +90,49 | 97,4 | B | + 48,12 | OH | + 16,73 | 95,0 | 2,4 |
| | | | Al | + 5,07 | H | + 23,76 ^a | 94,6 | 2,8 |
| -i-C ₃ H ₇ | - 62,73 ^b | 95,0 | Zn | - 5,87 | H | - 26,99 | 95,7 | 0 |
| | + 62,12 ^b | 94,1 | B | + 58,84 ^c | - | — | 90,0 | 4,1 ^d |
| | + 62,12 ^b | 94,1 | Al | + 42,11 ^c | H | + 25,26 | 89,6 | 4,5 |

a) in n.esano; b) in cloroformio; c) in toluene; d) valore estrapolato.

La purezza ottica minima del (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro venne invece ragionevolmente attribuita sulla base di quella del corrispondente alluminio alchile e della racemizzazione massima incontrata nella reazione di scambio (Tabella 2).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Tutti i composti organometallici (II) sono stati preparati con rese (40-80%) confrontabili con quelle ottenute nella preparazione dei corrispondenti composti (I), non contenenti gruppi fenilici sull'atomo di carbonio asimmetrico (L. LARDICCI e L. LUCARINI [1964], P. PINO et Al. [1962], G. P. GIACOMELLI [1967]). L'aumento dell'impedimento sterico su tale carbonio non sembra perciò modificare sostanzialmente la reattività del composto organometallico intermedio della sintesi.

I risultati delle determinazioni crioscopiche in benzene (Tabella 1) indicano che tutti i composti (II) preparati non sono associati in soluzione, almeno nell'intervallo di concentrazioni usate. Ciò mostra che la presenza di un fenile sull'atomo di carbonio in β al metallo non modifica lo stato di associazione molecolare rispetto ai corrispondenti composti (I) ($n=0$) che sono monomeri in soluzione benzenica (L. LARDICCI e L. LUCARINI [1964], P. PINO et Al. [1962], G. CONSIGLIO et Al. [1967]).

La purezza ottica dei campioni degli zinco alchili (II) preparati, praticamente identica a quella dei corrispondenti acidi otticamente attivi usati nella sintesi, conferma quanto è noto sulla stabilità termica di tali composti; l'elevata resa ottica con cui sono stati preparati i boro e gli alluminio alchili (II) sembra invece indicare una scarsa tendenza alla racemizzazione nelle condizioni di sintesi e di purificazione e nello stesso tempo conferma l'assenza di fenomeni di isomerizzazione.

Il potere rotatorio di (II), in accordo con quanto già osservato per (I) (L. LARDICCI et Al. [1966]), dipende sia dalla natura del metallo legato al radicale alchilico otticamente attivo sia dalla struttura dello stesso gruppo alchilico.

E' interessante notare che il potere rotatorio molare massimo di (II) risulta maggiore per la serie del 2-fenil-3-metil-1-butanolo che per quella del 2-fenil-1-butanolo.

Il potere rotatorio molare massimo dei boro alchili (II) è nettamente più elevato di quello dei corrispondenti composti dello zinco e dell'alluminio. Ciò potrebbe dipendere, in linea di principio, dalla diversa elettronegatività di questi elementi (in relazione, secondo J. H. BREWSTER [1959], con il contributo rotazionale del legame $\rightarrow\text{C-Me}$) e/o da una diversa situazione conformazionale nei composti organometallici (II) a causa della geometria molecolare degli stessi e del differente valore del volume atomico del boro e dell'alluminio.

La mancanza di conoscenze sui sistemi cromoforici responsabili dell'attività ottica in (II) ed in composti analoghi (G. CONSIGLIO et Al. [1967]) non permette di affrontare in modo esauriente il problema, che tuttavia appare di notevole interesse e che sarà oggetto di prossime indagini.

PARTE SPERIMENTALE

La purificazione dei solventi e le tecniche impiegate nella manipolazione e nella distillazione dei composti organometallici sono state precedentemente descritte (L. LARDICCI et Al. [1966]).

Le analisi del boro, dello zinco e dell'alluminio vennero condotte secondo quanto riportato da M. H. ABRAHAM [1959], M. H. ABRAHAM e G. D. DAVIES [1960]. Le misure di attività ottica vennero effettuate con un polarimetro Lippich-Landolt (Schmidt-Haensch, Berlino); la determinazione del potere rotatorio dei campioni, in assenza di solventi, venne effettuata distillando questi direttamente nel tubo polarimetrico, che veniva poi termostato a 25°C. L'attività ottica dei campioni in soluzione toluenica venne determinata usando tubi polarimetrici da 2 dm, termostati a 25°C.

Azione del cloruro di zinco sul cloruro di (S)-2-fenilbutil-magnesio: (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]-zinco. - A 0,19 moli di cloruro di (S)-2-fenilbutil-magnesio (da (+)(S)-1-cloro-2-fenilbutano avente p.eb. 102°-103°C/12 mm Hg, n_D^{25} 1,5162, $[\alpha]_D^{25} + 5,75$) in 100 ml di etere etilico anidro, vennero aggiunti lentamente e con agitazione g 13,1 (0,096 moli) di cloruro di zinco fuso, disciolti in 60 ml di etere etilico. Terminata l'aggiunta la miscela venne riscaldata per 2 ore a riflusso dell'etere quindi lasciata riposare per 6 ore.

Successivamente, eliminata a pressione ridotta la maggior parte dell'etere etilico, si aggiunsero, sotto battente di azoto, 300 ml di *n*.pentano anidro.

La soluzione pentanica venne recuperata ed il residuo solido estratto ripetutamente con pentano anidro. Il prodotto grezzo ottenuto dopo eliminazione del solvente venne riscaldato 2 ore a 110°C/0,01 mm Hg e successivamente distillato a $5\text{-}6 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 100°-105°C). Si ottennero complessivamente g 21,45 (resa 68%) di (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]-zinco avente $[\alpha]^{25}_{\text{D}} + 5,61$. Analisi: trov.: Zn 19,81. Per $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Zn}$ calc.: Zn 19,73%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 40,665$ g/1000 g di benzene): trov.: 327. Per $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Zn}$ calc.: 331,7.

Azione del cloruro di zinco sul cloruro di (R)-2-fenil-3-metilbutil-magnesio: (—)bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco. - 0,16 moli di cloruro di (R)-2-fenil-3-metilbutil-magnesio (da (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano avente p.eb. 113°-114°C/18 mm Hg, $n^{25}_{\text{D}} 1,5145$, $[\alpha]^{25}_{\text{D}} - 0,253$) vennero trattate con g 10,1 (0,074 moli) di cloruro di zinco fuso disciolti in 56 ml di etere etilico anidro e la miscela di reazione trattata nelle condizioni precedentemente descritte.

Per distillazione del residuo a $3\text{-}4 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 110°C), si ottennero g 10,58 (resa 40%) di (—)bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco avente $[\alpha]^{25}_{\text{D}} - 5,87$. Analisi: trov.: Zn 18,16. Per $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Zn}$ calc.: Zn 18,17%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 24,257$ g/1000 g di benzene): trov.: 362. Per $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Zn}$ calc.: 359,8.

Idrolisi del (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]-zinco e del (—)bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco: (+)(S)-2-fenilbutano e (—)(R)-2-fenil-3-metilbutano. - Grammi 3,78 (0,011 moli) di (+)bis-[(S)-2-fenilbutil]-zinco ($[\alpha]^{25}_{\text{D}} + 5,61$) disciolti in 20 ml di etere etilico anidro vennero trattati successivamente con 50 ml di etere etilico umido, con ghiaccio e con 10 ml di acido solforico diluito.

Dagli estratti eteri riuniti, lavati con acqua e seccati su solfato sodico anidro, dopo eliminazione del solvente, si ottennero g 2,79 (resa 91%) di (+)(S)-2-fenilbutano avente: p.eb. 56°C/13 mm Hg, $n^{25}_{\text{D}} 1,4878$, $[\alpha]^{25}_{\text{D}} + 28,25$ (L. LARDICCI et Al. [1968]).

Con analoga procedura da g 1,30 (0,0036 moli) di (—)bis-[(R)-2-fenil-3-metilbutil]-zinco ($[\alpha]^{25}_D - 5,87$), si ottennero g 0,687 (resa 64%) di (—)(R)-2-fenil-3-metilbutano avente p.eb. 79°-80°C/20 mm Hg, n^{25}_D 1,4881, $[\alpha]^{25}_D - 26,99$.

Azione del trifluoruro di boro eterato sul cloruro di (S)-2-fenilbutil-magnesio: (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro. - A 0,124 moli di cloruro di (S)-2-fenilbutil-magnesio, preparato da (+)(S)-1-cloro-2-fenilbutano ($[\alpha]^{25}_D + 5,75$), in 90 ml di etere etilico anidro, vennero aggiunti sotto agitazione g 7,03 (0,049 moli) di trifluoruro di boro eterato, raffreddando il pallone di reazione con ghiaccio. Terminata l'aggiunta la miscela di reazione venne lasciata riposare per 3 ore e successivamente trattata con 30 ml di acqua e con acido solforico diluito sino a completo discioglimento del precipitato. La soluzione eterea fu recuperata e trattata con soluzione acquosa di carbonato sodico, sino a neutralità, ed infine con acqua.

Eliminato il solvente a pressione ridotta, il residuo, distillato due volte a $4\text{-}5 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 130°C), fornì g 12,79 (resa 75%) di (+) tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro avente $[\alpha]^{25}_D + 48,12$. Analisi: trov.: B 2,64. Per $C_{30}H_{39}$ calc.: B 2,63%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 32,635$ g/1000 g di benzene): trov.: 414. Per $C_{30}H_{39}B$ calc.: 410,4.

Un campione di (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro avente $[\alpha]^{25}_D + 48,12$ dopo 36 giorni mostrava $[\alpha]^{25}_D + 46,77$.

Azione del trifluoruro di boro eterato sul cloruro di (S)-2-fenil-3-metilbutil-magnesio: (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro. - Grammi 55,0 (moli 0,301) di (+)(S)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano ($[\alpha]^{25}_D + 0,25$) vennero convertiti nel corrispondente reattivo di Grignard che fu trattato con g 17,0 (0,119 moli) di trifluoruro di boro eterato secondo quanto descritto precedentemente.

Per distillazione del prodotto grezzo a $4\text{-}5 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 120°-130°C) si ottennero g 36 (resa 79%) di (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro avente $[\alpha]^{25}_D + 58,84$ ($c = 3,900$, toluene). Analisi: trov.: B 2,40. Per $C_{33}H_{45}B$ calc.: B 2,39%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 34,798$ g/1000 g di benzene): trov.: 452. Per $C_{33}H_{45}B$ calc.: 452,5.

Ossidazione del (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro: (+)(S)-2-fenil-1-butanolo. - Grammi 6,0 (0,014 moli) di (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro ($[\alpha]^{25}_D + 43,37$), disciolti in 100 ml di *n*.eptano, vennero ossidati a temperatura ambiente con aria (15 ore) e successivamente con ossigeno (70 ore).

La miscela di reazione fu quindi trattata con acqua e con una soluzione acquosa di carbonato sodico al 10% ed infine estratta con etere. Dopo eliminazione dei solventi, il residuo, purificato per via gas-cromatografica, fornì g 3,0 (resa 48%) di (+)(S)-2-fenil-1-butanolo avente: p.eb. 79°C/0,4 mm Hg, n^{25}_D 1,5168, $[\alpha]^{25}_D + 15,08$ (L. LARDICCI et Al. [1968]).

Reazione di scambio tra alluminio trietile e (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro: (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-alluminio. - Grammi 4,02 (0,035 moli) di alluminio trietile bidistillato (p.eb. 47°C/0,05 mm Hg) vennero addizionati a g 13,37 (0,032 moli) di (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-boro ($[\alpha]^{25}_D + 46,77$).

La miscela risultante venne mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 4 ore: successivamente il boro trietile formatosi venne eliminato a pressione ridotta (0,5 mm Hg). Tale eliminazione venne completata per riscaldamento a 96°C/0,03 mm Hg; il residuo, distillato due volte a $4-6 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 140°C) fornì g 10,03 (resa 73%) di (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-alluminio avente $[\alpha]^{25}_D + 4,93$. Analisi: trov.: Al 6,31. Per $C_{30}H_{39}Al$ calc.: Al 6,32%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 44,403$ g/1000 g di benzene): trov.: 433. Per $C_{30}H_{39}Al$ calc.: 426,5.

Reazione di scambio tra alluminio trietile e (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro: (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-alluminio. - Con analoga procedura vennero fatti reagire g 5,9 (0,051 moli) di alluminio trietile bidistillato e g 20,0 (0,044 moli) di (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-boro, avente $[\alpha]^{25}_D + 58,73$ ($c = 3,022$, toluene).

Dopo eliminazione del boro trietile formatosi, il residuo, distillato due volte a $4-5 \times 10^{-5}$ mm Hg (temperatura del bagno riscaldante 160°-180°C), fornì g 15,06 (resa 73%) di (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-alluminio avente $[\alpha]^{25}_D + 42,11$ ($c = 4,072$, toluene). Analisi: trov.: Al 5,74. Per $C_{33}H_{45}Al$ calc.: Al 5,75%.

Peso molecolare determinato per crioscopia in benzene ($c = 57,569$ g/1000 g di benzene): trov.: 470. Per $C_{33}H_{45}Al$ calc.: 468,6.

Idrolisi del (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-alluminio e del (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-alluminio: (+)(S)-2-fenilbutano e (+)(S)-2-fenil-3-metilbutano. - Grammi 1,08 (0,0025 moli) di (+)tris-[(S)-2-fenilbutil]-alluminio ($[\alpha]^{25}_D + 4,93$) vennero idrolizzati analogamente a quanto descritto per il corrispondente derivato dello zinco.

Si ottennero così g 0,76 (resa 71%) di (+)(S)-2-fenilbutano avente $[\alpha]^{25}_D + 23,11$ ($c = 1,622$, *n*.esano).

L'idrolisi di g 3,0 (0,0064 moli) di (+)tris-[(S)-2-fenil-3-metilbutil]-alluminio avente $[\alpha]^{25}_D + 42,11$ ($c = 4,072$, toluene), condotta in maniera analoga, fornì g 1,05 (resa 89%) di (+)(S)-2-fenil-3-metilbutano ($[\alpha]^{25}_D + 25,26$).

BIBLIOGRAFIA

- ABRAHAM M. H. (1960) - Organometallic compounds. Part I. The autoxidation of dialkylzincs. *J. Chem. Soc.*, 4130-35.
- ABRAHAM M. H., DAVIES A. G. (1959) - Peroxides of elements other than carbon. Part III. Formation of boron peroxides by autoxidation. *J. Chem. Soc.*, 429-38.
- BREWSTER J. H. (1959) - A useful model of optical activity. I. Open chain compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5475-83.
- CHIELLINI E., CARLINI C., BOTRINI C., CIARDELLI F. (1969) - Polimerizzazione stereoselettiva del 3,7-dimetil-1-ottene e del 4-metil-1-esene racemi con $TiCl_4$ e bis-(2-fenilpropil)-zinco otticamente attivo. *Chimica e Industria*, **51**, 852-53.
- CIARDELLI F., CARLINI C., MONTAGNOLI G., LARDICCI L., PINO P. (1958) - Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota XIX. Polimerizzazione di α -olefine raceme in presenza di catalizzatori ottenuti per reazione di $TiCl_4$ con composti organometallici otticamente attivi di metalli diversi. *Chimica e Industria*, **50**, 860-68.
- CONSIGLIO G., SALVADORI P., BARGELLINI A., LARDICCI L. (1967) - Su alcuni dialchil alluminio alogenuri otticamente attivi. *Gazz. Chim. Ital.*, **97**, 1184-93.
- DE BERNARDI L. (1965) - Sulle reazioni di scambio tra composti organometallici contenenti gruppi alchilici otticamente attivi. *Tesi di laurea*, Pisa.
- GIACOMELLI G. P. (1967) - Sulla reazione tra alluminio alchili ed olefine in presenza di complessi del nichel. *Tesi di laurea*, Pisa.
- LARDICCI L., GIACOMELLI G. P., SALVADORI P., PINO P. (1969) - Sulla reazione di spostamento tra composti organometallici ed olefine catalizzata da complessi di metalli di transizione. Nota I: Fenomeni di induzione asimmetrica nella reazione tra alluminio alchili ed α -olefine in presenza di complessi solubili del nichel. *Comunicazione Soc. Chim. Ital., Sez. Toscana*, 21 Novembre, Pisa: *Chimica e Industria*, in corso di stampa.
- LARDICCI L., LUCARINI L. (1964) - Preparazione e determinazione della relazione fra potere rotatorio e purezza ottica di alcuni zinco alchili contenenti gruppi alchilici otticamente attivi. *Ann. Chim.*, **54**, 1233-52.

- LARDICCI L., LUCARINI L., PALAGI P., PINO P. (1965) - Thermal racemization of some organometallic compounds containing elements of the first, second and third group of the periodic table and optically active alkyl groups. *J. Organometal. Chem.*, **4**, 341-48.
- LARDICCI L., MENICAGLI R. (1969 a) - Sulla configurazione assoluta dell'acido (+)isopropil-fenilacetico - inviato per la pubblicazione alla *Chimica ed Industria*.
- LARDICCI L., MENICAGLI R. (1969 b) - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butanolo e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., sez. A* (in corso di stampa).
- LARDICCI L., MENICAGLI R., SALVADORI P. (1968) - Preparazione, proprietà fisiche e relazione potere rotatorio-purezza ottica di alcune α -olefine otticamente attive contenenti un gruppo fenilico. *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 738-59.
- LARDICCI L., SALVADORI P., PALAGI P. (1966) - Su alcuni gallio ed indio alchili contenenti gruppi alchilici otticamente attivi. *Ann. Chim.*, **56**, 1044-59.
- PINO P., LARDICCI L., PALAGI P., GIACOMELLI G. P. (1968) - Sulla reazione tra composti organometallici ed olefine viniliche in presenza di complessi del nichel. *Chimica e Industria*, **50**, 355-57.
- PINO P., LARDICCI L., STEFANI A. (1962) - Sintesi e determinazione della purezza ottica del (+)tris-[(R)-2-metilbutil]-boro e del (+)tris-[(S)-3-metilpentil]-boro. *Ann. Chim.*, **52**, 456-71.

(ms. pres. il 15 gennaio 1970; ult. bozze il 3 febbraio 1970)