

Thermische Spaltung von α -Keto- β -[5'-methyl-hexen-(4')-on-(1')-yl]- γ -lacton¹⁾.

10,5 g Ketolacton werden bei 240—280° zersetzt. Das Destillat ist uneinheitlich und enthält neben einem gelben Öl noch Wasser. Der ätherlösliche Anteil von 1,8 g wird durch Fraktionierung in zwei Teile vom Sdp. 86—89° (12 mm) bzw. 89—91° getrennt.

Die Analysenwerte liegen zwischen den für C₁₀H₁₄O₂ (C 72,26, H 8,49) und C₉H₁₄O (C 78,21 H 10,21%) berechneten. Die Substanz hat sich also wahrscheinlich gleichzeitig im Sinne von a und b zersetzt. Ein schmierig erhaltenes Semicarbazon vom Smp. ca. 167 konnte auch durch öfteres Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten werden.

n-Undecen-(4)-on-(3) aus α -Keto- β -propionyl- γ -hexyl- γ -lacton¹⁾.

Durch Zersetzung von 3,1 g α -Keto- γ -propionyl- γ -hexyl- γ -lacton bei 250—260° Badtemperatur werden nach 10 Minuten 2,15 g eines schwach gelblichen Öles erhalten, das mit fuchsinschwefliger Säure keine Aldehydreaktion zeigt. Nochmalige Destillation liefert 1,91 g von 102—105° (11 mm) destillierende Substanz von starkem, angenehmem Geruch. Bringt man den Rückstand von 0,25 g unzersetzen Ausgangsmaterial in Abzug, so beläuft sich die Ausbeute auf 95,5%.

4,108 mg Subst. geben 11,804 mg CO₂ und 4,401 mg H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,51 H 11,98%

Gef. „ 78,42 „ 11,98%

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt das für α , β -ungesättigte Ketone charakteristische Maximum bei 225 m μ (log ε = 3,82). Die analysenreine Substanz gibt einen stark positiven Legal-Test (nach Fieser).

Hydrierung. 580 mg des Ketons werden mit 140 mg vorhydriertem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in Feinsprit hydriert. Innert 15 Minuten wird die 1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Das gesättigte Keton siedet bei 103—104° (11 mm). Es gibt im Legal-Test keine Färbung. Das Semicarbazon des hydrierten Ketons schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 89—90°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

188. Sulla costituzione dell'acetale dell'acetonossalato d'etile
di A. Rossi e A. Lauchenauer.

(28 VI 47)

Claisen²⁾ ottenne per trattamento dell'acetonossalato d'etile con il cloridrato dell'imminoformiato d'etile e alcool un acetale dietilico, per il quale ammise, pur esprimendo una certa riserva, la costituzione I.

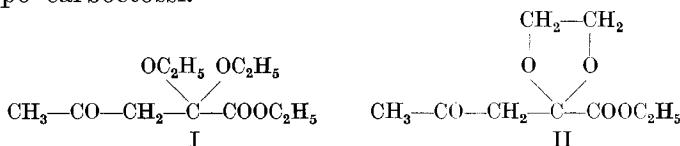
Noi preparammo, secondo il metodo generale di Kühn³⁾, con il glicol etilenico, il benzene e con una piccola quantità d'acido benzolsolfonico, l'acetale etilenico, al quale attribuimmo in un primo

¹⁾ Mitbearbeitet von F. Zobrist, Diplomarbeit 1943/44.

²⁾ B. 40, 3909 (1907).

³⁾ J. pr. [2] 156, 103 (1940).

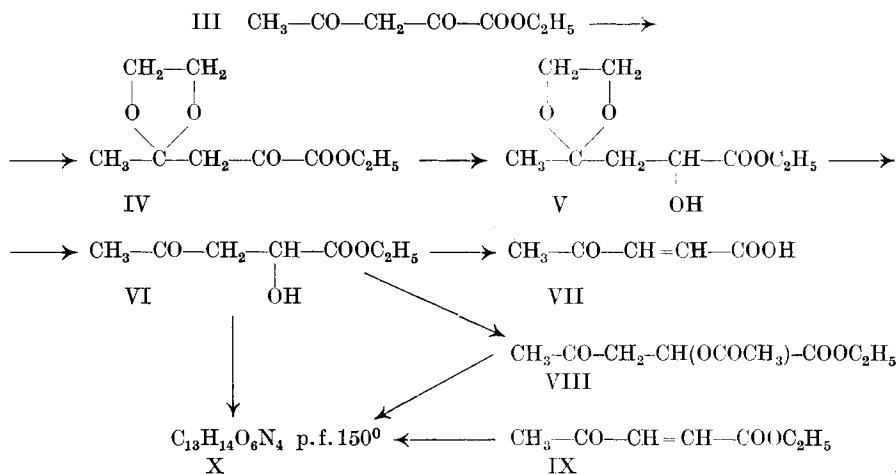
tempo la costituzione II, supponendo con *Claisen* che la formazione dell'acetale avesse luogo sul gruppo carbonile in posizione α rispetto al gruppo carboetossi.



Siccome finora non fu chiarita l'ipotesi di *Claisen*, ci parve opportuno analizzare più da vicino il problema e in tal modo dimostrammo che l'acetale si forma sul carbonile in posizione γ .

Il gruppo carbonile libero dell'acetale etilenico, preparato pure con un buon rendimento per azione del glicol etilenico e del cloridrato dell'imminoformiato d'etile sull'acetonossalato d'etile, viene idrogenato in presenza di platino.

Trattando il prodotto d'idrogenazione con acetone in presenza di minime quantità di HCl, si ottiene l'estere di un cheto-ossi-acido, che, dopo saponificazione e perdita in pari tempo di una molecola d'acqua, dà un acido $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ con il p. f. 125–126°, il quale si identifica, mediante una prova di miscela positiva con un preparato di controllo¹⁾, coll'acido β -acetil-acrilico (VII).



L'estere del cheto-ossi-acido corrisponde quindi alla formula VI (Estere dell'acido α -ossi-levulinico), il suo acetale alla formula V e l'acetale dell'acetonossalato d'etile possiede dunque la costituzione IV.

L'estere dell'acido α -ossi-levulinico (VI), come pure il suo acetato (VIII) danno, subendo la perdita di una molecola d'acqua e resp.

¹⁾ L'acido β -acetil-acrilico si prepara per saponificazione acida del suo estere, ottenuto seguendo le prescrizioni di *Wolff*, A. 264, 248 (1891), e *Pauly*, A. 403, 150 (1914).

d'acido acetico, lo stesso 2,4-dinitrofenilidrazone $C_{13}H_{14}O_6N_4$ (X) con il p. f. 150^0 , il quale d'altronde si ottiene pure dall'estere dell'acido β -acetil-acrilico¹⁾.

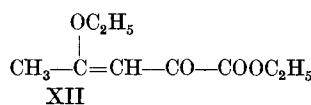
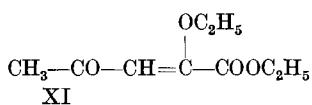
Inoltre ci fu possibile di dimostrare che l'acetale etilenico, preparato in altre condizioni secondo il metodo di *Kühn*, possiede la stessa costituzione IV. Idrogenando quest'ultimo e dopo successiva eliminazione del gruppo acetale, si ottenne pure l'estere dell'acido α -ossi-levulinico, caratterizzato mediante il sopraccitato 2,4-dinitrofenilidrazone con il p. f. 150^0 .

Le reazioni da noi descritte offrono in pari tempo un nuovo metodo per la preparazione dell'acido α -ossi-levulinico e risp. del suo estere, metodo molto più semplice di quello di *Wolff*²⁾.

Gli acetali ciclici offrono per lavori preparativi, grazie alla maggiore stabilità, vantaggi migliori di quelli alifatici analoghi³⁾. La stessa constatazione risulta dai nostri esperimenti. Sembra che l'acetale dietilico perda facilmente una molecola d'alcool, dando l'etere enolico. Infatti con l'idrogenazione di tale acetale non si ottiene un prodotto uniforme come dall'acetale ciclico⁴⁾.

L'etere enolico dell'acetonossalato d'etile è già da tempo conosciuto. *Claisen*⁵⁾ lo preparò mediante l'ortoformiato d'etile in presenza del cloruro d'ammonio e con riserva gli attribuì la formula XI. *Auwers*⁶⁾ afferma d'aver ottenuto per ossidazione del suddetto etere enolico con il permanganato di potassio in acetone tracce d'acido piruvico. Comunque questa prova non ci sembra persuasiva⁷⁾.

Facendo agire il $KHCO_3$ sull'acetale dietilico, noi si ottenne un etere enolico, il quale, per la sua formazione, deve possedere senza dubbio la costituzione XII.



L'ozonizzazione di questo prodotto diede acetato di etile ma nessuna traccia d'acido piruvico. Il nostro etere enolico corrisponde a quello di *Claisen* per il p. eb. e per la densità, la qual cosa però è insufficiente per affermare l'identità di costituzione dei due prodotti ottenuti per via diversa. Ricerche inerenti sono in corso.

¹⁾ Vedi nota ¹⁾ p. 1502.

²⁾ I. c.; *Wolff* preparò solo l'acido.

³⁾ Confronta *E. Salmi*, B. **71**, 1803 (1938) e *Kühn*, I. c.

⁴⁾ Vedi a tal uopo la parte sperimentale.

⁵⁾ I. c.

⁶⁾ B. **59**, 1300 (1926).

⁷⁾ Il p-nitrofenilidrazone dell'acido piruvico da lui ottenuto ha un p. f. di 200^0 invece di 220^0 (*Hyde*, B. **32**, 1815 (1899)).

Parte sperimentale^{1).}

Preparazione dell'acetale etilenico dell'acetonossalato d'etile (IV) con il cloridrato dell'imminoformiato d'etile^{2).}

In una bevuta, immersa in una miscela frigorifera, contenente 40 gr. d'acetonossalato d'etile e 23 gr. di glicol etilenico (teor. 15,7 gr.), si portano in piccole porzioni 40 gr. di cloridrato dell'imminoformiato d'etile (teor. 27,7 gr.), preparato di fresco secondo le indicazioni di Pinner³⁾ e di Houben^{4).} Si chiude poi la bevuta con un tappo di gomma munito di un tubo con CaCl_2 e si lascia riposare per un giorno a 0° e 5 giorni a temp. ambiente.

Si aggiungono quindi 150 cm³ d'etere e si filtra dal cloruro d'ammonio. Il filtrato eterico è lavato 3 volte con 25 cm³ d'ammoniaca dil. e seccato su Na_2SO_4 anidro. Dopo evaporazione dell'etere, il residuo è rettificato.

p. eb.₁₂ = 128—130°; n_{D}^{18} = 1,4462; d_4^{18} = 1,1730; R.M._D calc. per $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ 46,51 trov. 45,98

Rendimento: 25,6 gr. = ca. 50% del teorico.

3,695 mg. di sostanza danno 7,244 mg. CO_2 e 2,350 mg. H_2O

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$	calc. C 53,46	H 6,98%
	trov. ,, 53,50	,, 7,12%

Acetale etilenico dell'estere etilico dell'acido α -ossi-levulinico (V).

5,29 gr. d'acetale (IV) discolti in 20 cm³ d'acido acetico glaciale anidro vengono idrogenati con 80 mg. di PtO_2 . Dopo otto ore la quantità teorica d'idrogeno è assorbita. Si filtra quindi dal catalizzatore e si rettifica il filtrato nel vuoto.

p. eb.₁₁ = 135—136°; n_{D}^{17} = 1,4503; d_4^{17} = 1,1514; R.M._D calc. per $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ 48,02 trov. 47,69

Rendimento: 4,15 gr. = 77% del teorico.

3,548 mg. di sostanza danno 6,853 mg. CO_2 e 2,440 mg. H_2O

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$	calc. C 52,93	H 7,90%
	trov. ,, 52,72	,, 7,69%

Estere etilico dell'acido α -ossi-levulinico (VI).

In un pallone sormontato da un refrigerante a ricadere e da un tubo con CaCl_2 si fa bollire per tre ore circa a lento riflusso una miscela di 3,8 gr. d'acetale etilenico (V) e di 60 cm³ d'acetone, al quale sono state aggiunte due gocce d'acido cloridrico conc. Dopo di che si evapora nel vuoto e a freddo l'eccesso di acetone, l'acetale etilenico dell'acetone e l'acido cloridrico.

Il residuo è rettificato alla pompa ad olio.

p. eb._{0,06} = 69—70°; n_{D}^{13} = 1,4450; d_4^{13} = 1,1319; R.M._D calc. per $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ 37,71 trov. 37,65

Rendimento: 2,74 gr. = 91% del teorico.

3,822 mg. di sostanza danno 7,356 mg. CO_2 e 2,565 mg. H_2O

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	calc. C 52,49	H 7,55%
	trov. ,, 52,53	,, 7,51%

2,4-Dinitrofenilidrazone (Xa): Preparato a caldo in alcool etilico, ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico. Squamette rosso-aranciate: p. f. 150°.

3,769 mg. di sostanza danno 6,703 mg. CO_2 e 1,535 mg. H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$	calc. C 48,45	H 4,38%
	trov. ,, 48,53	,, 4,56%

¹⁾ I punti di fusione non sono stati corretti.

²⁾ Lauchenauer, Diplomarbeit E.T.H. 1946.

³⁾ B. 16, 354 (1883). ⁴⁾ B. 59, 2394 (1926).

Saponificazione dell'estere dell'acido- α -ossi-levulinico.

0,95 gr. d'estere (VI) vengono fatti cuocere per un'ora con 10 cm³ di HCl 2 n in un pallone dotato di refrigerante a ricadere e immerso in bagno d'olio avente la temp. di 120—130°.

Dopo raffreddamento, si estrae la soluzione acida per 5 ore con etere. L'estratto etereo seccato su Na₂SO₄ ed evaporato dà un residuo oleoso (0,6 gr.), che cristallizza in gran parte.

Ricristallizzando ripetutamente il prodotto ottenuto da una miscela di cicloesano e di acetato d'etile, si ottengono aghetti fini incolori fondenti a 125—126°.

3,880 mg. di sostanza danno 7,468 mg. CO₂ e 1,855 mg. H₂O

C ₅ H ₈ O ₃	calc. C 52,63	H 5,30%
	trov. ,,	52,53 , , 5,35%

Il prodotto di saponificazione non dà con l'acido β -acetil-acrilico nessuna depressione del punto di fusione. Quest'ultimo è stato preparato per saponificazione acida dell'estere etilico dell'acido β -acetil-acrilico, ottenuto seguendo le indicazioni di Wolff¹⁾ e Pauly¹⁾ e cristallizza pure da una miscela di cicloesano e di acetato d'etile in aghetti incolori fondenti a 125—126°.

Preparazione del prodotto di controllo.

L'estere etilico dell'acido β -acetil-acrilico è stato preparato secondo Wolff¹⁾: p. eb.₁₂ = 89—90°; n_D¹⁸ = 1,4520.

Il 2,4-dinitrofenilidrazone (X b) si ottiene già a freddo. Squamette rosso-aranciate da una miscela di cloroformio e di alcool etilico. P. f. 150°. (Prova di miscela positiva con il dinitrofenilidrazone X a.)

3,790 mg. di sostanza danno 6,718 mg. CO₂ e 1,483 mg. H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O ₆ N ₄	calc. C 48,45	H 4,38%
	trov. ,,	48,38 , , 4,38%

Estere etilico dell'acido α -acetossi-levulinico (VIII).

In un pallone, contenente 2,5 gr. d'estere dell'acido α -ossi-levulinico e 1,25 gr. di piridina disciolti in 10 cm³ d'etere anidro e immerso in una miscela frigorifera, si fanno gocciolare lentamente 1,25 gr. di cloruro d'acetile disciolto pure in 5 cm³ d'etere anidro.

Si riscalda in seguito a ricadere durante la notte. La miscela è quindi decomposta con ghiaccio, lo strato etereo è separato dall'acqua e sbattuto a freddo dapprima con acido cloridrico dil. e poi con una soluzione di Na₂CO₃.

Dopo che l'etere è stato seccato su Na₂SO₄ ed evaporato, si distilla il residuo.

p. eb._{0,03} = 80—81°; n_D²⁰ = 1,4335; d₄²⁰ = 1,1128; R.M._D calc. per C₉H₁₄O₅ 47,08,
trov. 47,28

Rendimento: 2,87 gr. = 91% del teorico.

3,868 mg. di sostanza danno 7,565 mg. CO₂ e 2,431 mg. H₂O

C ₉ H ₁₄ O ₅	calc. C 53,46	H 6,98%
	trov. ,,	53,38 , , 7,03%

2,4-Dinitrofenilidrazone (X c): preparato a caldo in alcool etilico; ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico. Squamette rosso-aranciate, p. f. 150°. (Prova di miscela con i derivati X a e X b precedenti positiva.)

3,788 mg. di sostanza danno 6,730 mg. CO₂ e 1,459 mg. H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O ₆ N ₄	calc. C 48,45	H 4,38%
	trov. ,,	48,51 , , 4,31%

¹⁾ I. c.

Preparazione dell'acetale etilenico dell'acetonossalato d'etile secondo il metodo di Kühn¹⁾²⁾.

In un pallone *Vigreux* dotato di refrigerante pendente si versano 16 gr. d'acetonossalato d'etile, 7,5 gr. di glicol etilenico, 12 cm³ di benzene anidro e alcuni cristalli di acido benzolsolfonico.

Si riscalda quindi la miscela in un bagno d'olio e si distilla il benzene, che, dopo qualche tempo, passa torbido per presenza d'acqua formatasi durante la reazione. Dopo due ore si aggiungono nuovamente 10 cm³ di benzene. L'operazione è interrotta quando il benzene passa limpido. Il residuo è distillato in seguito nel vuoto.

p. eb.₁₃ = 128—130°; n_D¹⁷ = 1,4440

Rendimento: 9,7 gr. = 47% del teorico.

Idrogenazione di detto acetale e ulteriori trattamenti.

L'idrogenazione viene effettuata come per l'acetale precedente.

p. eb._{0,05} = 82—83°; n_D¹⁷ = 1,4500; d₄¹⁷ = 1,1541; R.M._D calc. per C₉H₁₆O₅ 48,02 trov. 47,63

Rendimento: 86% del teorico.

3,723 mg. di sostanza danno 7,237 mg. CO₂ e 2,631 mg. H₂O

C₉H₁₆O₅ calc. C 52,93 H 7,90%

trov. ,, 53,05 ,, 7,91%

Estere etilico dell'acido α-ossi-levulinico: Scissione dell'acetale con acetone e acido cloridrico come nell'esempio precedente.

p. eb._{0,05} = 58—59°; n_D¹⁸ = 1,4453

Rendimento: pressochè quantitativo.

2,4-Dinitrofenilidrazone (Xd): Squamette rosso-aranciate p. f. 150°. (Prova di miscela positiva con i derivati precedenti Xa, Xb, Xc.)

Preparazione dell'acetale dietilico dell'acetonossalato d'etile³⁾.

A 40 gr. d'acetonossalato d'etile (1 gr.-mol.) e 35 gr. di alcool etilico anidro (3 gr.-mol.) contenuti in una bevuta immersa in una miscela frigorifera, si aggiungono in piccole porzioni 38,8 gr. di cloridrato dell'imminiformato d'etile (1,4 gr.-mol.). Si chiude poi il recipiente con un tappo di gomma dotato di un tubo con CaCl₂ e si lascia riposare la miscela un giorno a 0° e tre giorni a temp. ambiente. Si diluisce quindi con 200 cm³ d'etere, si filtra e si lava 2 volte con 15 cm³ d'ammoniaca dil. Dopo che la soluzione è stata seccata su Na₂SO₄, si evapora l'etere e si rettifica il residuo nel vuoto. Siccome Claisen⁴⁾ non cita che il p. eb., diamo anche gli altri dati fisici, nonché i valori dell'analisi.

p. eb.₁₀ = 123—125°; n_D²⁰ = 1,4440⁶; d₄²⁰ = 1,0735; R.M._D calc. per C₁₁H₂₀O₅ 57,91 trov. 57,47

Rendimento: 35—41 gr. = 60—70% rispetto all'acetonossalato d'etile.

3,947 mg. di sostanza danno 8,218 mg. CO₂ e 3,033 mg. H₂O

C₁₁H₂₀O₅ calc. C 56,88 H 8,86%

trov. ,, 56,82 ,, 8,60%

Idrogenazione dell'acetale dietilico dell'acetonossalato d'etile.

1,72 gr. di acetale dietilico disciolti in 10 cm³ d'alcool etilico catalitico vengono idrogenati in presenza di 0,3 gr. di nichelio *Raney*. Terminato l'assorbimento della quantità teorica d'idrogeno, si filtra dal catalizzatore, si evapora nel vuoto l'alcool e si sottopone il residuo (1,43 gr.) ripetutamente alla distillazione frazionata.

¹⁾ Vedi nota ³⁾ p. 1501. ²⁾ Vedi nota ²⁾ p. 1504.

³⁾ Secondo le indicazioni di Claisen, I. c. Vedi pure nota ²⁾ p. 1504.

⁴⁾ I. c.

⁵⁾ L'indice di rifrazione ha la tendenza ad elevarsi, il che lascia supporre che l'acetale perda una molecola d'alcool.

I. Frazione: acetale dietilico dell'estere dell'acido α -ossi-levulinico.

p. eb.₁₂ = 107—108°; n_D²² = 1,4285; d₄²² = 1,0140; R.M._D calc. per C₁₁H₂₂O₅ 59,46 trov. 59,50

3,770 mg. di sostanza danno 7,773 mg. CO₂ e 3,159 mg. H₂O

C₁₁H₂₂O₅ calc. C 56,39 H 9,46%
trov. ,, 56,27 ,, 9,38%

II. Frazione:

p. eb.₁₂ = 115—120°; n_D¹⁷ = 1,4380; d₄¹⁷ = 1,0468

3,712 mg. di sostanza danno 7,808 mg. CO₂ e 2,913 mg. H₂O
C₉H₁₆O₄ calc. C 57,43 H 8,57%
trov. ,, 57,40 ,, 8,78%

Questa frazione è costituita probabilmente di un prodotto, che ha perso una molecola d'alcool etilico prima o eventualmente dopo l'idrogenazione¹⁾.

Eliminazione di una molecola d'alcool dall'acetale dietilico dell'acetonossalato d'etile²⁾.

In un pallone *Claisen* si riscalda per 30 minuti 1 gr. di acetale dietilico con 0,5—1% di KHCO₃ ad una temp. di 180—210°. Per eliminare l'alcool etilico generatosi durante la reazione, si evacua lievemente il pallone. Il rendimento di vari esperimenti si aggira intorno al 60%.

Il prodotto da noi ottenuto, trattato per una seconda volta con KHCO₃, possiede le seguenti proprietà fisiche:

p. eb.₉ = 126°; n_D¹⁷ = 1,4650³⁾; d₄¹⁷ = 1,0837; R.M._D calc. per C₉H₁₄O₄ 46,60, trov. 47,50

3,584 mg. di sostanza danno 7,594 mg. CO₂ e 2,449 mg. H₂O

C₉H₁₄O₄ calc. C 58,05 H 7,58%
trov. ,, 57,82 ,, 7,64%

Ozonizzazione dell'etere enolico da noi ottenuto²⁾.

1,33 gr. d'etere enolico, disciolti in 20 cm³ di cloroformio, sono ozonizzati per 80 minuti ad una temp. di —5°. Si evapora quindi nel vuoto il solvente.

Si scomponе in seguito l'ozonuro con 5 cm³ d'acqua e si riscalda, scuotendo continuamente, ad una temp. di 100°. La soluzione acquosa è neutralizzata con KHCO₃ ed estratta con etere. Dopo evaporazione dell'etere si ottiene un residuo neutro avente l'odore tipico dell'acetato d'etile. Punto di microebollizione 72° (preparato di controllo p. m. eb. 72°).

Concentrando la parte acquosa nel vuoto ad una temp. di 40—50°, si ottiene un residuo solido, per il quale, dopo acidificazione con pochissimo HCl 2 n e trattamento con etere, le prove per dimostrare la presenza di acido piruvico hanno esito negativo, mentre invece si trovano tracce d'acido ossalico formatosi probabilmente dall'acido mesossallico.

Le analisi sono state eseguite dal Sig. W. Manser nel nostro laboratorio microanalitico.

Laboratorio di Chimica Organica della
Scuola Politecnica Federale di Zurigo.

¹⁾ Vedi nota precedente. Per CH₃—CH(OC₂H₅)—CH₂—CO—COOC₂H₅ R.M._D calc. 47,07, trov. 47,20.

²⁾ Vedi nota ²⁾ p. 1504.

³⁾ L'indice di rifrazione varia a seconda della temp. di reazione. Un esperimento ha dato un prodotto con n_D¹⁷ = 1,4800. L'etere enolico di *Claisen* (l. c.), da noi pure preparato, ha le seguenti proprietà: p. eb.₁₁ = 126—127°; n_D¹⁷ = 1,4797; d₄¹⁷ = 1,0867.