

2. Während sich z. B. die aktivierende Wirkung von Magnesiumsalzen und die Hemmung durch Veronal-Na gleichmässig über den gesamten beobachteten Bereich erstrecken (I), zeigt die aktivierende Wirkung des Mangans oder die Hemmung durch Na-Carbonat-Hydrogencarbonat eine Beschränkung auf die Nähe des Optimums und auf den alkalischen Schenkel der p_H -Wirkungskurve, während der saure Schenkel kaum beeinflusst wird (II). Umgekehrt beeinflussen Ammonium-Ionen (und Aminogruppen) lediglich den sauren Schenkel der p_H -Aktivitätskurve in hemmendem Sinne, bei relativer Konstanz des alkalischen Schenkels (III).

3. Die bei Aminosäurezusatz zu beobachtende Hemmung der Phosphatase-Aktivität stellt eine Summationswirkung der auf verschiedene Weise hemmenden NH_2 - und $COOH$ -Gruppen dar. Diese ist bei den sauren Aminosäuren am schwächsten, bei den basischen am stärksten.

4. Es wird versucht, die beobachtete selektive Beeinflussbarkeit eines der beiden Schenkel der p_H -Aktivitätskurve zu deuten unter Zuhilfenahme der Anschauung, dass es sich bei der p_H -Aktivitätskurve der alkalischen Phosphatase um die Resultante zweier sich überschneidender Dissoziationskurven handelt, d. h. um die Dissoziationskurve eines Ampholyten (*H. Albers*) bzw. die Resultante aus der Aktivitäts- und der Stabilitätskurve (*Kay*). Es werden diese Zusammenhänge diskutiert.

Medizin.-chemisches Institut der Universität, Bern.

258. Preparazione di ulteriori α -cheto- γ -lattoni e scissione termica degli α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione γ

di H. Schinz e A. Rossi¹).

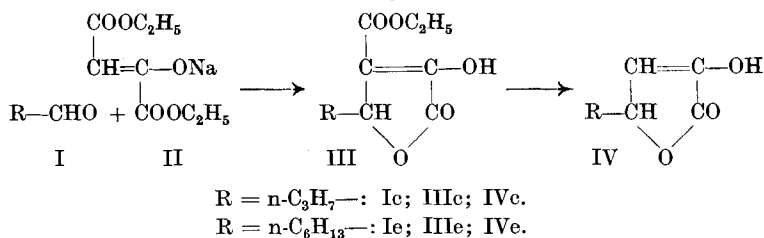
5. X. 48.)

A. Preparazione di ulteriori α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione γ .

In una precedente pubblicazione²) avevamo descritto la preparazione di α -cheto- β -carboetossi- γ -alchil- γ -lattoni (III), ottenuti per condensazione dell'enolato sodico dell'ossalacetato d'etile (II) con aldeidi alifatiche (I). Saponificando e decarbossilando il gruppo carboetossilico in posizione β avevamo potuto isolare gli α -cheto- γ -alchil- γ -lattoni (IV).

¹) Le ricerche descritte in questa pubblicazione costituiscono una parte della Tesi di laurea di A. Rossi presso la Scuola Politecnica Federale.

²) A. Rossi e H. Schinz, *Helv.* **31**, 473 (1948).

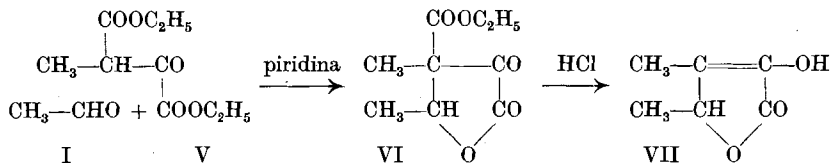


Allo scopo di studiare la scissione termica dei lattoni del tipo IV, abbiamo eseguito la stessa condensazione con l'aldeide butirrica (Ic) ed enantica (Ie), ottenendo con buone rese l' α -cheto- β -carboetossi- γ -n-propil- γ -lattone (IIIc) e risp. l' α -cheto- β -carboetossi- γ -n-esil- γ -lattone (IIIe), che possiedono le stesse proprietà dei composti precedentemente descritti. Per scissione chetonica di questi lattoni abbiamo pure preparato l' α -cheto- γ -n-propil- γ -lattone (IVc) e l' α -cheto- γ -n-esil- γ -lattone (IVe).

B. Preparazione dell' α -cheto- β , γ -dimetil- γ -lattone.

M. Hinder¹⁾ ottenne per condensazione dell'estere dell'acido ossalpropionico (V) con aldeide acetica (I) in presenza di piridina l' α -cheto- β -carboetossi- β , γ -dimetil- γ -lattone (VI) con una resa del 50 % sul teorico.

Secondo lo stesso autore i tentativi di saponificazione e decarbossilazione di questo lattone con acido solforico, acqua ed acido acetico, diedero una miscela di prodotti, dalla quale non fu possibile isolare l' α -cheto- β , γ -dimetil- γ -lattone (VII).



Dalle nostre recenti esperienze nel campo della scissione chetonica degli α -cheto- β -carboetossi- γ -alchil- γ -lattoni (III)²⁾ risulta che l'impiego d'acido solforico provoca resinificazioni ed alterazioni impreviste degli esteri lattionici. Abbiamo quindi pensato d'eseguire la saponificazione e decarbossilazione del lattone VI mediante acido cloridrico. In tal modo abbiamo ottenuto con rese tra il 35 e il 40 % l' α -cheto- β , γ -dimetil- γ -lattone (VII) quale liquido denso, che dà con cloruro ferrico alcoolico una intensa colorazione rosso-violetta e che possiede l'odore tipico degli α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici.

¹⁾ Tesi di laurea E.T.H. 1947; vedi pure H. Schinz e M. Hinder, *Helv.* **30**, 1354—1355 (1947).

²⁾ A. Rossi e H. Schinz, l. c.

Per caratterizzare il nuovo lattone, finora sconosciuto nella letteratura, abbiamo preparato vari derivati enolici: l'acetato enolico, il metiletere enolico e il p-nitro-benzoato enolico dal p. f. 103—104°.

C. Scissione termica di α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione γ .

In una precedente pubblicazione¹⁾ avevamo descritto la scissione termica in atmosfera d'azoto di alcuni α -cheto- γ -lattoni non enolizzati e di altri completamente enolizzati.

Per quanto concerne in generale il meccanismo della scissione termica di questi lattoni ci riferiamo alla sopracitata pubblicazione.

In particolare ricordiamo che la pirolisi degli α -cheto- β -carboetossi- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione β (ev. anche in γ) dà con ottime rese gli esteri degli acidi acrilici con sostituenti in posizione α (ev. anche in β). Invece degli α -cheto- β -monoalchil- γ -lattoni enolizzati si ottengono con buone rese acroleine sostituite in posizione α .

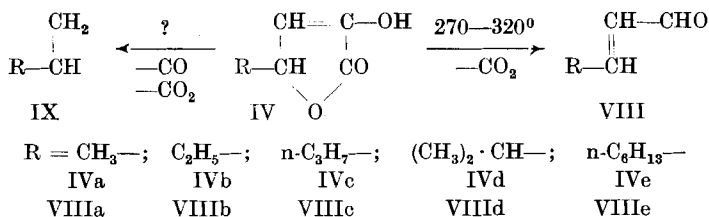
Nella presente relazione esponiamo i risultati della scissione termica di α -cheto- γ -lattoni enolizzati con sostituenti alchilici esclusivamente in posizione γ .

a) Scissione termica di α -cheto- γ -monoalchil- γ -lattoni.

Gli α -cheto- γ -monoalchil- γ -lattoni (IV) riscaldati ad una temperatura di 270—320° in atmosfera d'azoto subiscono una scissione termica, dando con rese tra il 6 e il 30% acroleine sostituite in posizione β (VIII). La formazione di aldeidi era prevedibile, poichè i lattoni sottoposti alla pirolisi sono completamente enolizzati, ma ci hanno sorpreso le rese poco soddisfacenti.

È possibile che la presenza di un sostituyente alchilico in posizione β nel lattone, cioè nelle immediate vicinanze del gruppo carbonilico enolizzato, favorisca la formazione dell'aldeide, diminuendo la polimerizzazione del lattone.

Forse durante le scissioni termiche si sono pure formati degli idrocarburi non saturi (IX), che, data la loro volatilità, potrebbero essere sfuggiti al nostro controllo.



L'aldeide crotonica (VIIIa) e la β -etil-acroleina (VIIIb) sono state caratterizzate mediante i loro 2,4-dinitrofenilidrazoni.

¹⁾ M. Hinder, C. F. Seidel e H. Schinz, *Helv.* **30**, 1495 (1947).

La β -propil-acroleina (VIIIc) ha un interesse particolare perchè è stata riscontrata allo stato naturale nelle foglie di molti vegetali¹⁾. Il 2,4-dinitrofenilidrazone fonde a 144° e il p-nitrofenilidrazone a 136—137°.

La β -isopropil-acroleina (VIIIId) non sembra essere nota nella letteratura e dà un 2,4-dinitrofenilidrazone dal p. f. 170°.

Per ozonizzazione degli esteri degli acidi acrilici sostituiti in α *M. Hinder*, *H. Schinz* e *C. F. Seidel*²⁾ avevano dimostrato che il doppio legame non migra, pur essendo le condizioni sperimentali molto energiche. Possiamo quindi ammettere che le aldeidi da noi ottenute possiedono il doppio legame in posizione α , β .

Il confronto dei punti di fusione di alcuni derivati con quelli conosciuti nella letteratura conferma questa ipotesi.

Particolarmente interessante ci è sembrato lo studio della configurazione sterica delle acroleine VIII. Siccome i derivati presentano dopo poche ricristallizzazioni punti di fusione costanti, ci permettiamo d'asserire che la pirolisi dà solo un isomero *cis* o *trans* e non una miscela delle due forme.

Per sapere quale dei due isomeri si sia formato, abbiamo confrontato il semicarbazone del nonen-(2)-ale-(1) (VIIIf), ottenuto per pirolisi dell' α -cheto- γ -n-esil- γ -lattone, con il semicarbazone di un nonen-(2)-ale-(1) *trans*³⁾. I due semicarbazoni fondono a 160° e non danno in miscela alcuna depressione del p. f.

Si può concludere che anche le altre acroleine ottenute per scissione termica degli α -cheto- γ -lattoni enolizzati sono di forma *trans*.

b) *Scissione termica di α -cheto- β -carboetossi- γ -monoalchil- γ -lattoni.*

Se si intraprendono scissioni termiche, in atmosfera di azoto, di piccole quantità di α -cheto- β -carboetossi- γ -monoalchil- γ -lattoni, si ottiene una miscela di prodotti difficilmente separabili per distillazione. Abbiamo perciò sottoposto una notevole quantità di α -cheto- β -carboetossi- γ -isopropil- γ -lattone (X)⁴⁾ alla pirolisi per studiarne il meccanismo.

Questo lattone, fortemente enolizzato, dovrebbe dare soprattutto l'estere dell'acido α -formil- β -isopropil-acrilico (XI). Tra i pro-

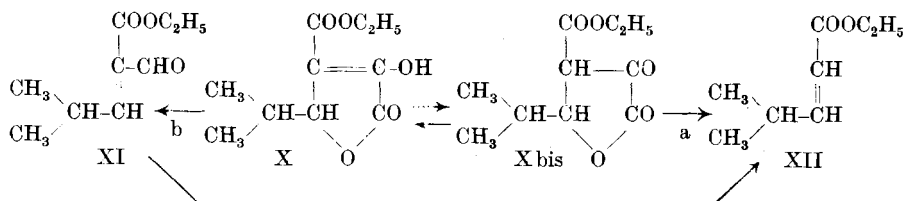
¹⁾ *T. Curtius* e *H. Franzen*, *A.* **390**, 89, 109 (1912); **404**, 101 (1914). Secondo questi autori il p-nitrofenilidrazone fonde a 137°.

²⁾ *Helv.* **30**, 1495 (1947).

³⁾ Preparato per ossidazione con acido cromico del nonen-(2)-olo-(1), ottenuto dal nonen-(1)-olo-(2) per trasposizione allilica; vedi *R. Delaby*, *Bl.* [4] **53**, 301 (1933). *B. Grédy* e *Bourguet*, *Bl.* [4] **45**, 1067 (1929), hanno infatti dimostrato mediante gli spettri *Raman* che agli alcoli non saturi in α , β , ottenuti per trasposizione allilica, spetta la forma *trans*. Come ha dimostrato *F. Zobrist* (Tesi di laurea E.T.H. 1948) l'ossidazione con acido cromico non influisce su questa configurazione.

⁴⁾ Vedi per la preparazione *C. H. Nield*, *Am. Soc.* **67**, 1145 (1945); *A. Rossi* e *H. Schinz*, *Helv.* **31**, 483 (1948).

dotti di scissione non abbiamo però potuto constatare la presenza di questo interessante estere, mentre abbiamo trovato l'estere dell'acido β -isopropil-acrilico (XII) in una resa del 30% sul teorico.



È possibile che l'estere dell'acido β -isopropil-acrilico (XII) si formi secondo *a* dal tautomero chetonico X bis¹⁾, oppure secondo *b* dall'estere XI per eliminazione d'una molecola di ossido di carbonio.

Ringraziamo la Ditta *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sucrs*, Ginevra, per il contributo a questo lavoro.

Parte sperimentale²⁾.

A. Preparazione di ulteriori α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione $\gamma^3)$.

α -Cheto- β -carboetossi- γ -*n*-propil- γ -lattone (IIIc).

In un pallone a tre colli munito di refrigerante, di agitatore e di termometro si introducono 100 cm³ d'alcool etilico anidro e 31,5 gr. di enolato sodico dell'ossalacetato d'etile⁴⁾ finemente polverizzato. Alla sospensione del sale di sodio si aggiungono agitando energicamente 13,5 gr. d'aldeide *n*-butirrica (eccesso del 25%). La temperatura interna sale a circa 40°, la sospensione si scioglie nell'alcool e dopo 16 ore precipita il sale sodico del prodotto di condensazione. Si acidifica quindi con una miscela d'acido cloridrico conc. (quantità calcolata) e ghiaccio e si elimina l'alcool e l'eccesso di aldeide butirrica con una forte corrente di vapore⁵⁾. Si estrae con etere, si lava lo strato eterico con un po' d'acqua e dopo evaporazione del solvente si ottiene un residuo oleoso che vien distillato nell'alto vuoto. Resa: 22,9 gr. = 71% del teorico.

$$p. \text{ eb.}_{0,1} = 131-133^{\circ}; n_D^{18,5} = 1,4832.$$

Il lattone così ottenuto, cristallizza in aghi fini con un p. f. molto basso, dà con cloruro ferrico alcoolico una intensa colorazione rossa e può essere conservato a lungo se stabilizzato con idrochinone. Per la titolazione si distilla alcune volte il prodotto finché si ottengono frazioni con indici di rifrazione uguali ($n_D^{24} = 1,4832$).

¹⁾ Non è stata finora dimostrata la completa enolizzazione degli esteri lattionici X; è possibile che ad alte temperature, come nel caso della pirolisi, l'equilibrio si sposti verso la forma chetonica (X bis) con un anello lattionico molto più teso.

²⁾ I punti di fusione non sono stati corretti.

³⁾ In collaborazione con P. Kurath (Lavoro di Diploma E.T.H. 1948).

⁴⁾ Preparato secondo le nostre indicazioni. Vedi A. Rossi e H. Schinz, *Helv.* **31**, 481 (1948).

⁵⁾ Abbiamo constatato che l'impiego di una corrente di vapore per eliminare l'alcool, secondo le prescrizioni di C. H. Nield, *Am. Soc.* **67**, 1145 (1945), non nuoce al lattone anche se l'ambiente è leggermente acido. Con questo metodo le rese sono pressoché uguali a quelle ottenute essiccando nel vuoto il sale sodico del prodotto di condensazione.

Titolazione: 0,2404 gr. di sostanza sciolti in 20 cm³ d'alcool sono neutralizzati con 11,23 cm³ di NaOH 0,1-n. (fenoltaleina).

$C_{16}H_{14}O_5$ peso equiv. calc. 214 trov. 214

Prodotto d'addizione con anilina. Ad una soluzione di 0,7 gr. di lattone in 4 cm³ d'etere anidro si aggiungono 0,3 gr. di anilina. Il prodotto d'addizione precipita sotto forma di fiocchi verdastri, che vengono filtrati alla pompa e lavati con etere di petrolio. Dopo quattro ricristallizzazioni da una miscela di benzene e d'etere di petrolio si ottengono dei fiocchi bianchi fondenti a 77°.

3,710 mg. di sostanza danno 8,475 mg. CO₂ e 2,255 mg. H₂O

$C_{16}H_{21}O_5N$ calc. C 62,52 H 6,89% trov. C 62,33 H 6,80%

Acetato enolico. 5 gr. di lattone e 2,1 gr. di piridina sciolti in 15 cm³ d'etere anidro danno con 2,04 gr. di cloruro d'acetile sciolti in 5 cm³ d'etere 3,8 gr. d'acetato enolico.

p. eb._{0,05} = 117°; $n_D^{17} = 1,4659$; $d_4^{17} = 1,1505$; R.M._D calc. per $C_{12}H_{16}O_6$ $\bar{1}$ 59,91; trov. 61,68; E.M._D = +1,77.

3,519 mg. di sostanza danno 7,265 mg. CO₂ e 1,959 mg. H₂O

$C_{12}H_{16}O_6$ calc. C 56,24 H 6,29% trov. C 56,35 H 6,23%

α-Cheto-γ-n-propil-γ-lattone (IVc).

20 gr. di estere lattonico (IIIc), stabilizzati con idrochinone, vengono riscaldati per 4 ore ad una temperatura di 110° con una miscela di 30 cm³ d'acido acetico, di 30 cm³ d'acqua e di 40 cm³ d'acido cloridrico conc. Si estrae quindi durante la notte con etere e si distilla il residuo nell'alto vuoto. Si ottengono 11,3 gr. d'α-cheto-γ-n-propil-γ-lattone, corrispondenti ad una resa dell'85% sul teorico.

p. eb._{0,1} = 98°; $n_D^{21} = 1,4867$.

Il prodotto è solido o liquido secondo la temperatura ambiente e dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rossa.

Titolazione: 0,1386 gr. di sostanza sciolti in 20 cm³ d'alcool sono neutralizzati con 9,81 cm³ di NaOH 0,1-n. (fenoltaleina).

$C_7H_{10}O_3$ peso equiv. calc. 142 trov. 141

p-Nitro-benzoato enolico. Ad una soluzione di 1 gr. di lattone e di 0,56 gr. di piridina in 15 cm³ d'etere anidro si aggiungono 1,32 gr. di cloruro di p-nitro-benzoile sciolti in 10 cm³ d'etere. Si riscalda per tre ore a lento riflusso e si lascia riposare durante la notte. La miscela viene quindi decomposta con ghiaccio ed acido cloridrico 2-n., lo strato eterico lavato dapprima con una soluzione di carbonato di sodio 2-n. fino a scomparsa della colorazione con cloruro ferrico e poi con acqua. Per evaporazione del solvente si ottengono 1,64 gr. d'un prodotto solido, che ricristallizzato 5 volte da una miscela di benzene e di cicloesano fonde a 82°.

3,848 mg. di sostanza danno 8,143 mg. CO₂ e 1,510 mg. H₂O

$C_{14}H_{13}O_6N$ calc. C 57,77 H 4,50% trov. C 57,75 H 4,39%

Acetato enolico. 3,5 gr. di lattone e 2,1 gr. di piridina sciolti in 15 cm³ d'etere anidro danno con 2,1 gr. di cloruro d'acetile sciolti in 10 cm³ d'etere 1,5 gr. d'acetato enolico.

p. eb._{0,04} = 96°; $n_D^{23,5} = 1,4640$; $d_4^{23,5} = 1,1222$; R.M._D calc. per $C_9H_{12}O_4$ $\bar{1}$ 44,40; trov. 45,29; E.M._D = +0,89.

3,235 mg. di sostanza danno 7,040 mg. CO₂ e 1,866 mg. H₂O

$C_9H_{12}O_4$ calc. C 58,69 H 6,57% trov. C 59,39 H 6,45%

α-Cheto-β-carboetossi-γ-n-esil-γ-lattone (IIIe).

Si procede come per la preparazione del lattone IIIc. Il sale sodico del prodotto di condensazione precipita dopo 60 ore quale massa violetta. Da 31,5 gr. d'enolato sodico

dell'ossalacetato d'etile e da 20 gr. d'aldeide enantica (p. eb.₂₀ = 55–56°) si ottengono 25,11 gr. di lattone corrispondenti ad una resa del 65% del teorico.

$$p. eb_{0,1} = 145-148^{\circ}; n_D^{22} = 1,4808.$$

Il prodotto così ottenuto è liquido oppure solido a seconda della temperatura ambiente e dà con cloruro ferrico alcoolico una colorazione rossa.

Titolazione: 0,2534 gr. di sostanza sciolti in 20 cm³ d'alcool sono neutralizzati con 10,23 cm³ di NaOH 0,1-n. (fenoltaleina).

$$C_{13}H_{20}O_5 \text{ peso equiv. calc. 256 trov. 247}$$

Prodotto d'addizione con anilina. 0,7 gr. di lattone sciolti in 4 cm³ d'etere danno con 0,3 gr. d'anilina un precipitato bianco, che ricristallizzato 4 volte da una miscela di benzene e d'etere di petrolio fonde a 89°.

$$3,886 \text{ mg. di sostanza danno } 9,298 \text{ mg. CO}_2 \text{ e } 2,758 \text{ mg. H}_2\text{O}$$

$$C_{19}H_{27}O_5N \text{ calc. C } 65,31 \text{ H } 7,79\% \text{ trov. C } 65,30 \text{ H } 7,94\%$$

α-Cheto-γ-n-esil-γ-lattone (IVe).

5 gr. di α-cheto-β-carboetossi-γ-n-esil-γ-lattone saponificati con una miscela di 20 cm³ d'acido acetico, di 6 cm³ d'acqua e di 7,5 cm³ d'acido cloridrico conc. danno 2,75 gr. di lattone corrispondenti ad una resa del 76% sul teorico.

$$p. eb_{0,08} = 121^{\circ}; n_D^{17} = 1,4799.$$

Titolazione: 0,2664 gr. di sostanza sciolti in 20 cm³ d'alcool sono neutralizzati con 14,61 cm³ di NaOH 0,1-n. (fenoltaleina).

$$C_{10}H_{16}O_3 \text{ peso equiv. calc. 184 trov. 182}$$

p-Nitro-benzoato enolico. 0,9 gr. di lattone e 0,4 gr. di piridina sciolti in 15 cm³ d'etere anidro danno con 1 gr. di cloruro di p-nitro-benzoile sciolto in 10 cm³ d'etere 1,57 gr. d'un prodotto solido che ricristallizzato 4 volte da una miscela di benzene e di cicloesano fonde a 73°.

$$3,854 \text{ mg. di sostanza danno } 8,636 \text{ mg. CO}_2 \text{ e } 1,939 \text{ mg. H}_2\text{O}$$

$$C_{17}H_{19}O_6N \text{ calc. C } 61,25 \text{ H } 5,75\% \text{ trov. C } 61,15 \text{ H } 5,63\%$$

B. Preparazione dell'α-cheto-β, γ-dimetil-γ-lattone¹⁾.

α-Cheto-β-carboetossi-β, γ-dimetil-γ-lattone (VI).

Questo lattone viene preparato secondo le indicazioni descritte da H. Schinz e M. Hinder²⁾. Esso distilla a 90–95° (0,02 mm.) e non dà con cloruro ferrico alcoolico alcuna colorazione.

α-Cheto-β, γ-dimetil-γ-lattone²⁾ (VII).

10 gr. d'estere lattonico (VI) vengono riscaldati per 3 ore ad una temperatura di 110° con una miscela di 18 gr. di acido acetico, di 15 gr. d'acqua e di 20 gr. d'acido cloridrico conc. La soluzione acida di colore bruno oscuro viene quindi estratta per 24 ore con etere. Evaporato il solvente, si distilla il residuo oleoso e denso nell'alto vuoto. Nell'intervallo fra 82 e 84° (0,02 mm.) si ottengono 2,6 gr. di lattone, corrispondenti ad una resa del 41% del teorico. Il prodotto così ottenuto è un olio denso ($n_D^{15} = 1,4933$), quasi incolore, che dà con cloruro ferrico alcoolico una colorazione rosso-violetta e si altera facilmente se non viene stabilizzato subito con idrochinone.

¹⁾ In collaborazione con C. L. Schelling (Lavoro di Diploma E.T.H. 1948).

²⁾ Helv. **30**, 1367 (1947).

Acetato enolico. 3,9 gr. di lattone e 3,2 gr. di piridina sciolti in 20 cm³ d'etere anidro danno con 3,2 gr. di cloruro d'acetile sciolti in 10 cm³ d'etere 3,4 gr. d'acetato enolico.

p. eb._{0,06} = 89—90°; $n_D^{17} = 1,4670$; $d_4^{17} = 1,1687$; R.M._D calc. per C₅H₁₀O₄ $\bar{1}$ 39,88; trov. 40,41; E.M._D = +0,53

3,824 mg. di sostanza danno 7,936 mg. CO₂ e 1,980 mg. H₂O

C₅H₁₀O₄ calc. C 56,46 H 5,92% trov. C 56,64 H 5,79%

Metiletere enolico. 3,4 gr. di lattone sciolti in etere, trattati con una soluzione eterea di diazometano, danno 2,6 gr. di metiletere enolico.

p. eb._{0,06} = 46—47°; $n_D^{15,5} = 1,4692$; $d_4^{15,5} = 1,1130$; R.M._D calc. per C₇H₁₀O₃ $\bar{1}$ 35,15; trov. 35,58; E.M._D = +0,43.

3,940 mg. di sostanza danno 8,558 mg. CO₂ e 2,530 mg. H₂O

C₇H₁₀O₃ calc. C 59,14 H 7,09% trov. C 59,28 H 7,19%

p-Nitro-benzoato enolico. Preparato da 1 gr. di lattone con 0,8 gr. di piridina e 1,6 gr. di cloruro di p-nitro-benzoile. Il derivato può essere facilmente ricristallizzato da una miscela di benzene e d'etere di petrolio e fonde a 103—104°.

3,690 mg. di sostanza danno 7,622 mg. CO₂ e 1,342 mg. H₂O

C₁₃H₁₁O₆N calc. C 56,32 H 4,00% trov. C 56,38 H 4,07%

C. Scissione termica di α -cheto- γ -lattoni con sostituenti alchilici in posizione γ^1).

Tutte le pirolisi vengono eseguite in atmosfera d'azoto secco. Il lattone viene introdotto a piccole porzioni in un pallone *Vigreux* contenente perle di vetro ed immerso in un bagno metallico alla temperatura di 280—320°. I vapori dei prodotti di scissione vengono condensati mediante un lungo refrigerante e raccolti in un recipiente immerso in una miscela di anidride carbonica solida e di etere.

a) Scissione termica di α -cheto- γ -monoalchil- γ -lattoni.

Aldeide crotonica (VIIIa) dall' α -cheto- γ -metil- γ -lattone (IVa).

5,3 gr. di lattone vengono sottoposti alla pirolisi. Temp. del bagno metallico: 300—320°; p. eb. dei vapori: 98—108°. Gran parte del lattone resinifica nel pallone. 1,5 gr. di prodotto grezzo vengono frazionati a pressione ordinaria e si ottengono 0,3 gr. (resa = 9% del teorico) d'aldeide crotonica dall'odore sgradevole ed irritante (p. eb. = 102—105°; $n_D^{16} = 1,4142$). Il prodotto grezzo contiene sempre una cospicua quantità di sostanze resinificate ed indistillabili.

2,4-Dinitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico; aghetti rossi dal p.f. 190°. In miscela con un prodotto di controllo non danno depressione del p.f.

β -Etil-acroleina (VIIIb) dall' α -cheto- γ -etil- γ -lattone (IVb).

8,7 gr. di lattone vengono sottoposti alla pirolisi. Temp. del bagno metallico: 295—305°; p. eb. dei vapori: 95—150°. Da 4,5 gr. di prodotto grezzo si ottengono per distillazione frazionata 1,71 gr. (resa = 30% del teorico) di β -etil-acroleina, pure dall'odore irritante (p. eb. = 120—130°; $n_D^{16} = 1,4398$)²).

¹) Vedi nota 3 a pag. 1957.

²) R. Delaby e S. Guillot-Allègre, C. r. **192**, 1467—1469 (1931); p. eb. = 125° e $n_D^{21} = 1,4351$. Questi autori prepararono la β -etil-acroleina secondo il metodo menzionato per il nonen-(2)-ale-(1): vedi nota 3 a pag. 1956.

2,4-Dinitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico; aghi rosso-aranciati dal p.f. 160°.

3,836 mg. di sostanza danno 7,039 mg. CO₂ e 1,558 mg. H₂O
 C₁₁H₁₂O₄N₄ calc. C 50,00 H 4,58% trov. C 50,08 H 4,55%

β-n-Propil-acroleina (VIIIc) dall'α-cheto-γ-n-propil-γ-lattone (IVc).

10 gr. di lattone vengono sottoposti alla pirolisi. Temp. del bagno metallico: 300—320°; p.eb. dei vapori: 158—180°. Da 4,2 gr. di prodotto grezzo si ottengono per distillazione frazionata (11 mm.) 1,11 gr. (resa = 16% del teorico) di β-n-propil-acroleina dall'odore tipico di foglie verdi triturate (p.eb.₂₀ = 49—51°; n_D¹⁶ = 1,4455)¹⁾).

In un altro esperimento eseguito alla temp. di 270—275° abbiamo ottenuto da 16,5 gr. di lattone 1,82 gr. d'aldeide corrispondenti pure ad una resa del 16% del teorico.

2,4-Dinitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico; aghi rossi dal p.f. 144°.

C₁₂H₁₄O₄N₄ calc. C 51,97 H 5,07% trov. C 52,01 H 4,95%

p-Nitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di alcool etilico e di acqua; squamette rosso-aranciate dal p.f. 136—137°²⁾.

3,790 mg. di sostanza danno 8,563 mg. CO₂ e 2,132 mg. H₂O
 C₁₂H₁₅O₂N₃ calc. C 61,78 H 6,48% trov. C 61,66 H 6,29%

β-Isopropil-acroleina (VIIId) dall'α-cheto-γ-isopropil-γ-lattone (IVd).

Da 7,4 gr. di lattone si ottengono solamente 0,3 gr. (resa = 6% del teorico) di β-isopropil-acroleina dall'odore simile a quello dell'aldeide crotonica ma un po' più mite (p.eb. = 100—120°; n_D¹⁷ = 1,3846).

2,4-Dinitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di cloroformio e di alcool etilico; aghi rossi dal p.f. 178°.

3,548 mg. di sostanza danno 6,746 mg. CO₂ e 1,552 mg. H₂O
 C₁₂H₁₄O₄N₄ calc. C 51,97 H 5,07% trov. C 51,89 H 4,89%

β-Esil-acroleina, nonen-(2)-ale-(1) (VIIIe) dall'α-cheto-γ-n-esil-γ-lattone (IVe).

10,5 gr. di lattone vengono sottoposti alla pirolisi. Temp. del bagno metallico: 320°; p.eb. dei vapori: 180—200°. Da 3,5 gr. di prodotto grezzo si ottengono per distillazione nel vuoto 1,91 gr. (resa = 24% del teorico) di nonen-(2)-ale-(1) (p.eb.₁₁ = 90—95°; n_D¹⁵ = 1,4552).

2,4-Dinitro-fenilidrazone. Ricristallizzato da una miscela di cloroformio e d'alcool etilico; aghi rosso-aranciati dal p.f. costante a 123°.

3,701 mg. di sostanza danno 7,618 mg. CO₂ e 2,020 mg. H₂O
 C₁₅H₂₀O₄N₄ calc. C 56,24 H 6,29% trov. C 56,17 H 6,11%

Semicarbazone. Preparato con 0,5 gr. d'aldeide. Il semicarbazone grezzo viene sciolto in etere, lo strato eterico viene lavato con acqua. Evaporato il solvente il residuo solido viene ricristallizzato quattro volte da metanolo e si ottengono degli aghi bianchi dal p.f. costante a 160°.

Questo derivato non dà alcuna depressione del p.f. in miscela con il semicarbazone del nonen-(2)-ale-(1) preparato per ossidazione del nonen-(2)-olo-(1) (p.f. 160°).

¹⁾ Preparato ugualmente da R. Delaby e S. Guillot-Allègre (vedi nota precedente): n_D²¹ = 1,4390.

²⁾ Secondo T. Curtius e H. Franzen, A. **390**, 89, 109 (1912); **404**, 101 (1914): p.eb.₁₇ = 47—48°; p.f. del p-nitro-fenilidrazone 137°.

b) *Scissione termica dell' α -cheto- β -carboetossi- γ -isopropil- γ -lattone (X).*

55 gr. d'estere lattionico X vengono sottoposti alla pirolisi. Temperatura del bagno metallico: 290—310°; p.eb. dei vapori: 180—200°. 35 gr. di prodotto grezzo vengono frazionati prima a pressione ordinaria e poi nel vuoto. Si ottengono due frazioni principali accanto a 5 gr. di prodotto di partenza.

I. Frazione: a 65—75° (11 mm.) distillano 10 gr. d'un liquido incolore e dall'odore gradevole che ricorda quello dell'estere dell'acido crotonico ($n_D^{19} = 1,4340$). Ridistillato una seconda volta possiede le seguenti proprietà fisiche:

p.eb.₁₁ = 62—64°; $n_D^{18,5} = 1,4298$; $d_4^{18,5} = 0,9168$; R.M._D calc. per $C_8H_{14}O_2$ $\overline{1}$ 40,33; trov. 39,98.

4,322 mg. di sostanza danno 10,696 mg. CO₂ e 3,842 mg. H₂O

$C_8H_{14}O_2$ calc. C 67,57 H 9,92% trov. C 67,54 H 9,95%

Si tratta quindi dell'estere dell'acido β -isopropil-acrilico (XII) ottenuto con una resa del 30% sul teorico (dedotti i 5 gr. di lattone rigenerati).

II. Frazione: tra 75 e 128° (11 mm.) distillano 11,17 gr. d'un liquido molto più denso del precedente, che con cloruro ferrico alcoolico dà una colorazione violetta e che non reagisce con 2,4-dinitro-fenilidrazina. Ridistillato due volte nell'alto vuoto questo prodotto viene sottoposto all'analisi.

p.eb._{0,15} = 75—76°; $n_D^{19} = 1,4477$; $d_4^{19} = 1,0169$.

I valori dell'analisi (trov. C 61,91% H 8,17%) non corrispondono nè per l'estere dell'acido α -formil- β -isopropil-acrilico (XI) nè per un suo isomero enolizzato.

Le analisi sono state eseguite dai Sigg. W. Manser e G. Cornali nel nostro laboratorio microanalitico.

Zusammenfassung.

A. Durch Kondensation von Na-oxalessigester mit n-Butyraldehyd und Önanthaldehyd und nachfolgende Ketonspaltung wurden γ -n-Propyl- und γ -n-Hexyl- α -keto- γ -lacton hergestellt.

B. Das α -Keto- β -carbäthoxy- β , γ -dimethyl- γ -lacton lässt sich durch Kochen mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig leicht in α -Keto- β , γ -dimethyl- γ -lacton überführen.

C. a) Bei der Thermolyse von α -Keto- γ -alkyl- γ -lactonen entstehen, wie zu erwarten ist, β -alkylierte Acroleine. Die Ausbeuten sind jedoch viel geringer (6—30%) als bei den isomeren β -alkylierten α -Keto- γ -lactonen. Die erhaltenen α , β -ungesättigten Aldehyde besitzen trans-Form.

b) Die Thermolyse der α -Keto- β -carbäthoxy- γ -alkyl- γ -lactone liefert β -substituierte Acrylsäureester. Die theoretisch ebenfalls möglichen α -Formyl- β -alkyl-acrylsäureester konnten nicht nachgewiesen werden.

Laboratorio di Chimica Organica della
Scuola Politecnica Federale di Zurigo.