

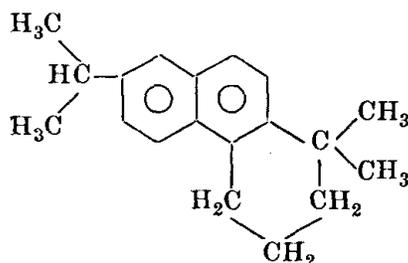
68. Elisa GHIGI, Annamaria DRUSIANI, Laura PLESSI e Vanni CAVRINI. — Sulla struttura di un terpenoide fossile. — Nota II. Sintesi della simonellite. (*) (**)

Riassunto. — Viene descritta una sintesi del terpenoide fossile simonellite, dalla 2.isopropilnaftalina e acido 4.metil.3.pentenoico, che conferma la struttura precedentemente proposta.

Résumé. — On décrit la synthèse du terpène fossile simonellite à partir de l'isopropyl.2.naphtalène et de l'acide méthyl.4.pentène.3.oïque. Cette synthèse confirme la structure précédemment proposée.

Summary. — The synthesis of the fossil terpenoid simonellite is described from 2.isopropylnaphtalene and 4.metil.3.pentenoic acid, which confirms the previously proposed structure.

In una nota precedente ⁽¹⁾, letta all'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, uno di noi ha comunicato che alla simonellite, sulla base delle ricerche chimiche e dei risultati delle analisi u.v., i.r. ed R.M.N. si poteva attribuire la struttura:



Tale struttura ha trovato ora conferma nella sintesi, che è stata condotta secondo lo schema a pagina seguente.

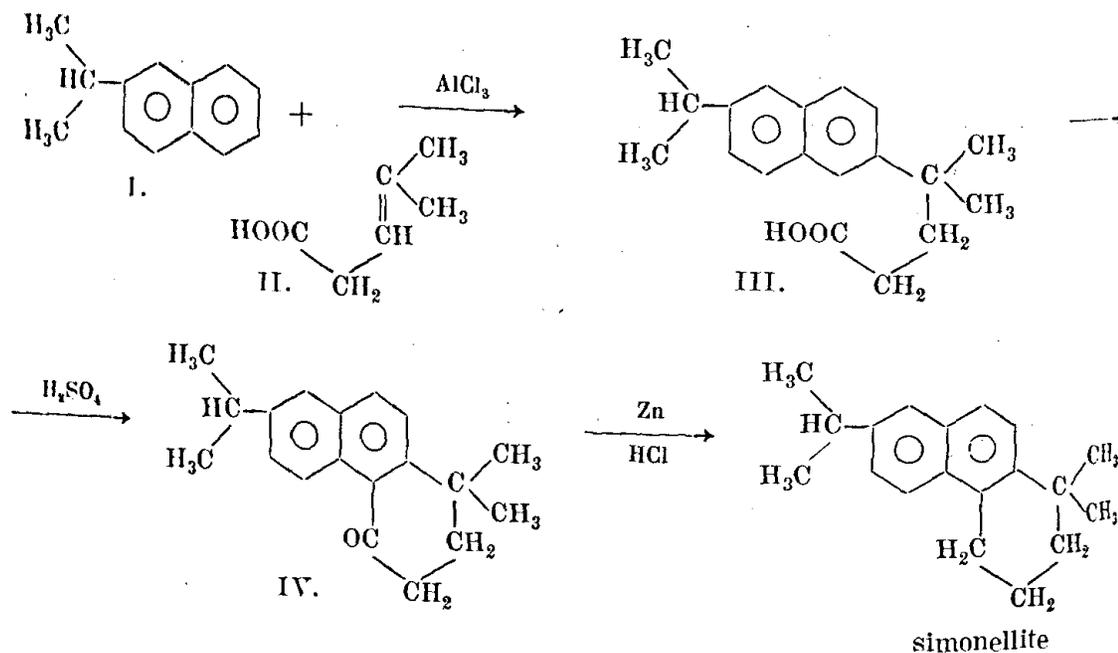
La 2.isopropilnaftalina è stata preparata secondo R. D. Haworth ⁽²⁾ da naftalina e bromuro di isopropile. L'acido 4.metil.3.pentenoico (acido piroterebico) è stato ottenuto per isomerizzazione secondo A. A. Gold-

(*) Bologna. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica e Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università.

(**) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

⁽¹⁾ E. GHIGI e G. FABERI, Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Classe sci, fis. Rend. Serie XII, Tomo II (1965). Letto nella seduta del 30 maggio 1965.

⁽²⁾ J. Chem. Soc., 1784 (1932).



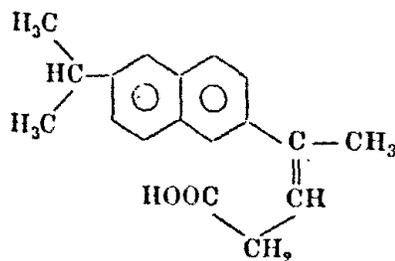
berg e R. P. Linstead⁽³⁾ dell'acido 4.metil.2.pentenoico, a sua volta preparato da aldeide isobutilica ed acido malonico secondo K. v. Auwers⁽⁴⁾.

La 2.isopropilnaftalina è stata fatta reagire con l'acido 4.metil.3.pentenoico con una reazione del tipo di quella usata da S. M. Mukherji e N. K. Bhattacharyya⁽⁵⁾, che aveva dato ottimi risultati nella preparazione di alchilfenantreni.

Tale reazione è stata eseguita usando come solvente il nitrobenzene per orientare l'introduzione della catena nella posizione desiderata, in analogia con quanto avviene nella reazione di acilazione con anidride succinica⁽²⁾.

Si è ottenuta così una sostanza bianca cristallina, fusibile a 142° , riconosciuta per acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico.

Tale struttura trova conferma dalla presenza nello spettro i.r. del composto di due bande di forte intensità a 887 e 815 cm^{-1} , identiche a quelle che si riscontrano nello spettro dell'acido 4(6.isopropil.2.naftil)3.pentenoico ottenuto per acilazione della 2.isopropilnaftalina con anidride succinica e successiva azione dello ioduro di metilmagnesio secondo Haworth:



(2) J. Chem. Soc., 2354 (1928).

(4) Ann., 432, 63 (1923).

(5) J. Org. Chem., 17, 1202 (1952).

Tali bande testimoniano la presenza di un idrogeno aromatico isolato e di due idrogeni aromatici adiacenti, mentre la mancanza di forti bande nella zona $810-700\text{ cm}^{-1}$ esclude la presenza di tre o più idrogeni adiacenti.

L'acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico è stato ciclizzato a 1.cheto.1.1.dimetil.7.isopropil.1.2.3.4.tetraidrofenantrene, il quale per riduzione con amalgama di zinco e HCl ha dato una sostanza perfettamente corrispondente nelle sue proprietà fisiche e chimiche alla simonellite, alla quale pertanto spetta la struttura, in precedenza assegnata, di 1.1.dimetil.7.isopropil.1.2.3.4.tetraidrofenantrene.

A definitiva conferma è stato eseguito lo spettro i.r. della sostanza sintetizzata, che è risultato perfettamente sovrapponibile a quello della simonellite naturale.

L'esame roentgenografico, eseguito dal dott. Lodovico Riva di Sanseverino dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna, diretto dal prof. Paolo Gallitelli, sui cristalli da noi ottenuti con fotogrammi di oscillazione e di Weissenberg ha confermato le costanti della cella elementare ed il gruppo spaziale riportati da Emiliani e Pellizzer ⁽⁶⁾ sulla simonellite naturale.

Anche l'esame ottico al microscopio polarizzatore è risultato in perfetto accordo con i dati ottenuti precedentemente da Emiliani e Pellizzer ⁽⁷⁾: i dati ottici e cristallografici confermano così l'identità della simonellite da noi sintetizzata con quella naturale.

PARTE SPERIMENTALE

Azione dell'acido 4.metil.3.pentenoico sulla 2.isopropilnaftalina: acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico (III). — Grammi 7 di 2.isopropilnaftalina, sciolti in cc 25 di nitrobenzene anidro, vennero posti in un pallone a tre colli raffreddato con bagno di ghiaccio e munito di agitatore. Si aggiunsero g 3 di AlCl_3 anidro e quando la temperatura si abbassò sotto 5° si aggiunse goccia a goccia un terzo di una soluzione di g 4,6 di acido 4.metil.3.pentenoico in cc 5 di nitrobenzene anidro. La temperatura aumentò gradualmente e quando giunse a $12-13^\circ$ s'interruppe l'aggiunta. A 8° si aggiunsero circa g 2 di AlCl_3 e un po' di soluzione di acido, mantenendo la temperatura a $10-15^\circ$. Il resto del clo-

⁽⁶⁾ Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sci. fis. mat. e nat., serie VIII, vol. XIV, pag. 652-657 e vol. XV, pag. 101-107 (1953).

⁽⁷⁾ Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sci. fis. mat. e nat., serie VIII, vol. XII, pag. 724-728 (1952).

ruro (g 5) e della soluzione dell'acido venne aggiunto a poco a poco, sempre mantenendo la stessa temperatura.

L'agitazione fu continuata per un'ora e mezza e la temperatura fu lasciata salire al valore ambiente. Poi si idrolizzò con g 100 di ghiaccio e 20 cc di HCl conc. e si distillò in corrente di vapore fino ad eliminazione completa del nitrobenzene. Il residuo venne estratto con etere, l'estratto etereo fu sbattuto con soluzione N/1 di NaOH e la soluzione alcalina fu acidificata con HCl diluito. Si ottenne un precipitato semi-solido che venne estratto con etere. L'estratto etereo venne seccato con solfato sodico anidro ed evaporato: rendimento g 5,16 di residuo che venne purificato per cristallizzazione da ligroina. Prismi monoclini fusibili a 142° (g 3,1).

	trov. % :	C 80,87;	H 8,63;
	trov. :	80,76;	8,46;
per C ₁₉ H ₂₄ O ₂	calc. :	80,28;	8,45.

Lo spettro i.r. del composto allo stato solido presenta un largo assorbimento tra 3200 e 2500 cm⁻¹ e bande di forte intensità a 1700, 887 e 815 cm⁻¹.

La stessa reazione, effettuata con l'estere dell'acido 4.metil.3.pentenoico, diede un residuo oleoso che dopo purificazione per cromatografia su colonna di gel di silice ed eluizione con benzene venne identificato per l'estere dell'acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico ($\nu_{C=O}$ 1740 cm⁻¹). Tale prodotto diede per saponificazione l'acido relativo suddetto, fusibile a 142° anche in miscela con il prodotto precedentemente riportato.

La stessa sostanza si ottiene anche facendo agire la 2.isopropil-naftalina con il lattone dell'acido 4.metil.3.pentenoico (isocaprolattone).

Ciclizzazione dell'acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico (III): 4.cheto.1.1.dimetil.7.isopropil.1.2.3.4.tetraidrofenantrene (IV). — Grammi 9 di acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico (III) vennero aggiunti ad una soluzione fredda di cc 54 di acido solforico conc. in cc 18 di acqua e scaldati a b.m. per un'ora agitando. La miscela di reazione raffreddata venne versata in acqua ghiacciata ed estratta con etere; l'estratto etereo fu lavato con soluzione diluita di carbonato sodico e poi con acqua, indi seccato su solfato sodico anidro. Dopo evaporazione dell'etere restò un residuo oleoso di g 8 che venne sciolto a caldo in alcool etilico, purificato con carboraffina e distillato due volte a pressione ridotta: rendimento g 6,6 di olio quasi incolore a p.e. 195/2 mm.

Esso venne ulteriormente purificato per cromatografia su colonna di gel di silice, eluendo con benzene. ($\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}).

	trov. % :	C 85,60;	H 8,46;
	trov. :	85,78;	8,51;
per $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$	calc. :	85,71;	8,27.

Semicarbazone: aghi bianchi a p.f. 230-235° (D)

	trov. % :	N 12,78;
per $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$	calc. :	13,00.

La ciclizzazione venne effettuata anche sciogliendo l'acido 4(6.isopropil.2.naftil)4.metilpentanoico in benzene anidro, aggiungendo PCl_5 e scaldando a ricadere per un'ora. Sul cloruro così ottenuto, senza isolarlo, venne fatto agire AlCl_3 dapprima agitando a temperatura ambiente e poi scaldando a ricadere per due ore e mezza. Dopo idrolisi con ghiaccio e HCl diluito si allontanò il benzene in corrente di vapore e il residuo si estrasse con etere. L'estratto etero fu lavato con NaOH N/1 e con acqua, seccato su carbonato sodico anidro ed evaporato. Si ottenne così un prodotto oleoso che venne purificato analogamente alla sostanza soprariportata e si dimostrò identico ad essa.

Riduzione del 4.cheto.1.1.dimetil.7.isopropil.1.2.3.4.tetraidrofenantrene (IV): *simonellite*. — Grammi 1,26 di 4.cheto.1.1.dimetil.7.isopropil.1.2.3.4.tetraidrofenantrene vennero sciolti in cc 8 di toluene e addizionati di cc 20 di acido acetico, cc 12 di HCl conc. e g 12,6 di amalgama di zinco. La miscela venne fatta ricadere per 25 ore e dopo raffreddamento estratta con etere. Dopo eliminazione dell'etere si distillò a pressione ridotta per eliminare il toluene e l'acido acetico. Il residuo (g 0,9) venne cromatografato su colonna di gel di silice eluendo con etere di petrolio. Si ottennero così g 0,26 di prodotto bianco cristallino, che venne ricristallizzato dall'alcool etilico e fuse a 60° anche in miscela con un campione di simonellite naturale.

Lo spettro i.r. del prodotto sintetizzato si dimostrò sovrapponibile con quello del prodotto naturale.

	trov. % :	C 90,46;	H 9,52;
	trov. :	90,45;	9,50;
per $\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	calc. :	90,47;	9,52.