

97. G. B. MARINI-BETTÒLO e L. PAOLONI. — Azione del diazometano sul 2-6-dimetossi-chinone. — Nota IV. Azione dei diazocomposti sui chinoni.

Riassunto. — Nel quadro delle ricerche sull'azione dei diazocomposti sui chinoni è stata studiata la reazione tra 2-6-dimetossi-chinone e diazometano, che porta alla formazione di un nuovo composto non contenente azoto e privo di carattere chinonico.

In base allo studio delle proprietà chimiche e all'interpretazione degli spettri UV ed IR si ritiene potere attribuire a questa sostanza la struttura di un derivato del tropone.

In tal modo viene indicata una nuova via di sintesi dei troponi sostituiti.

Résumé. — Dans le cadre des recherches sur l'action des diazocomposés sur les quinones, on a étudié la réaction entre 2-6-métoxyquinone et diazométhane, qui conduit à la formation d'un nouveau composé ne contenant pas d'azote et n'ayant pas les caractères des quinones.

En se basant sur l'étude des propriétés chimiques et sur l'interprétation des spectres U.V. et I.R., il semble que l'on puisse attribuer à cette substance la structure d'un dérivé de la tropone.

De cette façon, on a trouvé une nouvelle méthode de synthèse des tropones substituées.

Summary. — As part of the general picture of the action of the diazo compounds on the quinones, the reaction between 2-6-dimethoxyquinone and diazomethane was studied. The reaction leads to the formation of a new compound not containing nitrogen and without the characteristics of quinone.

On the basis of the study of its chemical properties, and the interpretation of the UV and IR spectra, it is possible to attribute to this substance the structure of a tropone derivative.

In this way have indicated a new method for synthesis of substituted tropones.

Zusammenfassung. — Im Rahmen der Forschung über die Wirkung der Diazoverbindungen auf die Chinone wurde die Reaktion zwischen 2-6-Dimethoxychinon und Diazomethan untersucht, die zur Bildung einer neuen Verbindung führt, die keinen Stickstoff enthält, und der jeder Chinon charakter fehlt.

Aufgrund der Untersuchung der chemischen Eigenschaften und der

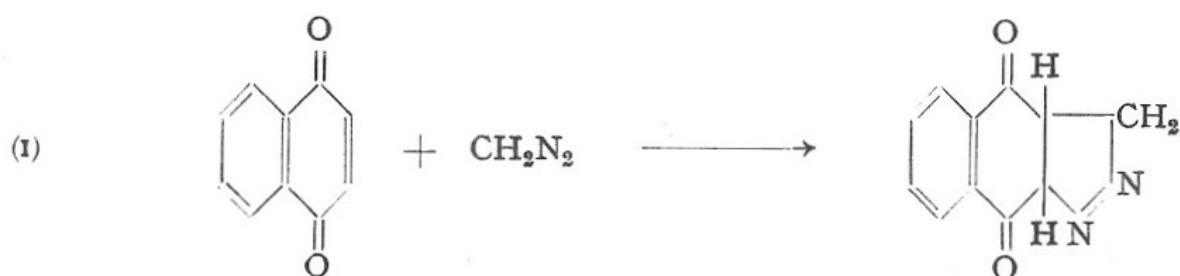
Auslegung der UV- und IR-Spektren glaubt man, diesem Stoff die Struktur eines Troponderivats zuschreiben zu können.

Auf diese Weise wird ein neuer Weg für die Synthese ersetzter Tropone aufgezeigt.

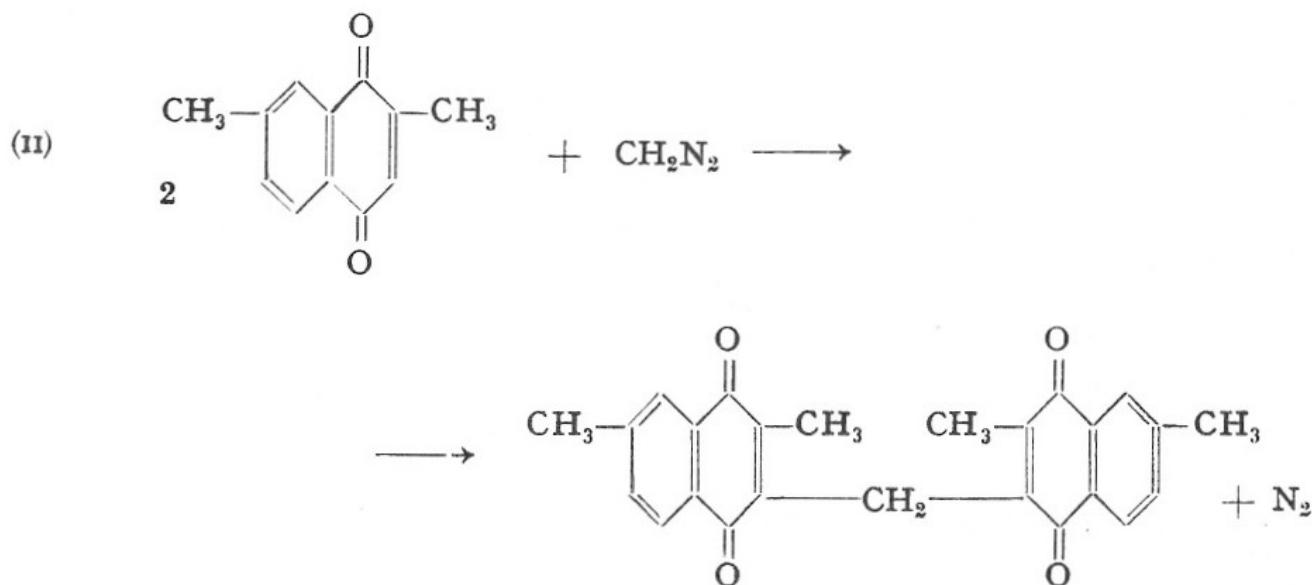
Nel quadro delle ricerche sull'azione dei diazocomposti sui chinoni ci è sembrato interessante approfondire alcuni aspetti delle reazioni tra chinoni e diazometano, ed in particolare il comportamento del diazometano su alcuni chinoni dotati di scarsa reagibilità ⁽¹⁾.

E' noto che il diazometano può reagire sui chinoni con diverso meccanismo a seconda della costituzione di questi.

Così PECHMANN ⁽²⁾ aveva osservato la formazione di derivati del diidropirazolo facendo reagire l'1-4-naftochinone con il diazometano:



FIESER ⁽³⁾ riprendendo alcuni anni dopo lo studio di questa reazione osservò che nel caso dei naftochinoni sostituiti la formazione di derivati pirazolici ed idropirazolici rappresentava la prima fase della trasformazione che portava alla metilazione del chinone; così dal 2-7-dimetil-naftochinone e diazometano otteneva il bis(2-7-dimetil-naftochinon) 3-metano:

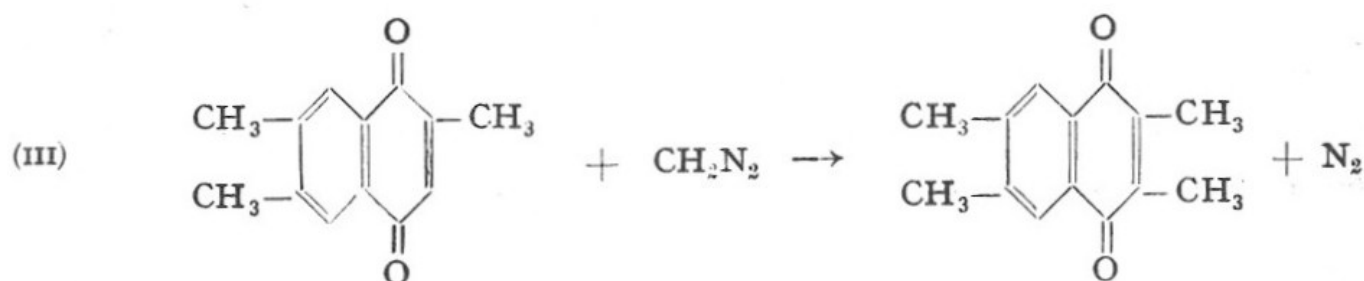


⁽¹⁾ G. B. MARINI-BETTÒLO, Gazz. chim. Ital., 71: 627 (1941); G. B. MARINI-BETTÒLO e C. ROSSI, ibidem. 72: 208 (1942); G. B. MARINI-BETTÒLO, ibid. 80: 76 (1950).

⁽²⁾ Ber. 32: 2292 (1899).

⁽³⁾ J. Am. Chem. Soc. 57: 1479 (1935).

Successivamente E. ed F. BERGMAN (4) osservarono una vera metilazione sul carbonio dell'anello per azione del diazometano su un chinone, il 2-6-7-trimetil-naftochinone, con formazione appunto del 2-3-6-7-tetrametil-naftochinone:



Nessun Autore si è invece fino ad oggi occupato del comportamento rispetto al diazometano di alcuni α -chinoni semplici, quali il 2-6 dimetossi chinone, il 2-5-dimetossi-chinone e l'amil-chinone, che dimostrano una scarsa reagibilità rispetto ai comuni reattivi dei chinoni (sali di diazonio, anidride acetica + acido solforico) come è stato anche messo in evidenza dal ERDTMAN (5).

Effettuando esperienze con questi chinoni abbiamo infatti osservato che essi reagiscono a freddo coi diazometano, con estrema lentezza, per dare dei composti non azotati e di natura non chinonica.

Per spiegare il meccanismo di questa reazione abbiamo approfondito lo studio del prodotto risultante tra 2-6-dimetossichinone (iv) e diazometano che a differenza degli altri si può facilmente studiare per la sua relativamente agevole formazione.

Questo composto ha carattere neutro, è bianco e reagisce solo in determinate condizioni con i reattivi dei carbonili.

Dai dati analitici (C,H; metossile; peso molecolare) risulta formato dagli elementi del 2-6-dimetossichinone più un gruppo CH₂ (o CH₃) non metossilico.

Il composto si idrogena con amalgama di sodio; addiziona una molecola di idrogeno in presenza di platino: i prodotti di idrogenazione, contrariamente a quanto si poteva prevedere, sono meno stabili dei prodotti di partenza e non sono stati ottenuti allo stato di purezza.

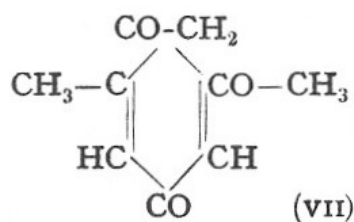
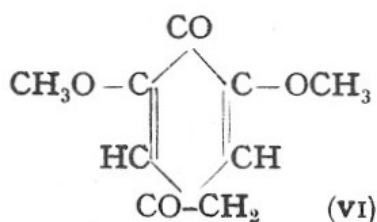
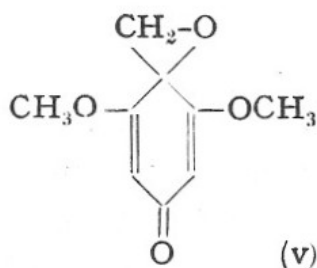
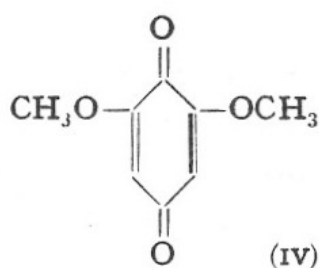
Si può pertanto fare l'ipotesi che il gruppo CH₂ o CH₃ si sia addizionato al 2-6-dimetossichinone o secondo lo schema della reazione (III) per dare una vera metilazione, oppure al gruppo CO per formare un anello etilenossi, oppure ancora che abbia dato luogo a un ampliamento dell'anello con formazione di un derivato del cicloeptano.

(4) Org. Chem. 3: 125 (1939).

(5) Proc. Royal Soc. A. 143: 177 (1933).

Mentre bisogna escludere la metilazione nucleare perchè il prodotto non possiede più caratteri chinonici e nemmeno di idrochinone, non si può nemmeno ammettere una struttura etilenossi (v) in quanto, a parte la mancata reagibilità di questo composto con i reattivi del gruppo etilenossi, il composto non ha natura chinonica.

Si è pertanto condotti ad ammettere che il composto sia un derivato del cicloeptano ed in particolare un derivato del tropone al quale si possono attribuire le formule (vi) o (vii).



A conferma di queste ipotesi vi sono le osservazioni di SMITH e PINGS ⁽⁶⁾ sulla reazione tra diazometano e durochinone che porterebbe alla formazione di derivati del cicloeptano e anche del ciclottano attraverso un composto azotato, quelle di von DOERING e collaboratori ⁽⁷⁾ e di DAUBEN e collaboratori ^(7-bis) sulla formazione di derivati del cicloeptano da idrocarburi aromatici e diazometano, come pure la reazione descritta da BARTELS-KEITH e collaboratori ⁽⁸⁾ tra etere diazoacetico e anisolo o veratrolo.

Per cercare di chiarire la struttura di questo composto sono stati studiati gli spettri UV ed IR del composto e, di confronto, quelli del 2-6 dimetossi-chinone, dato che essi si sono rivelati di grande utilità nella determinazione della struttura dei composti troponici.

⁽⁶⁾ J. Org. Chem. 2: 95 (1938).

⁽⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 73: 876 (1951); 75: 297 (1953).

^(7-bis) J. Am. Chem. Soc. 73: 876 (1951).

⁽⁸⁾ J. Chem. Soc. 2352 (1951); 4464 (1952).

PARTE SPERIMENTALE (*)

Reazione tra diazometano e 2-6-dimetossichinone. — Grammi 24 di 2-6-dimetossichinone vengono suddivisi in 8 beute con circa 9 g di diazometano in 500 cm³ di etere.

Le beute con il chinone e il diazometano si dispongono in ghiacciaia a 0° per 15 giorni. Quindi si decanta l'etere e si aggiungono ancora 9 g di diazometano in 500 cm³ di etere.

L'etere proveniente dalla prima e dalla seconda operazione viene portato a secco ed il residuo ricristallizzato più volte dall'acetone.

Si separano così 2 g di 2-6-dimetossichinone e 9 g di cristalli incolori che fondono a 159°.

Per purificare il prodotto si può ripetere la cristallizzazione da acetone, lasciando evaporare lentamente; in tal modo si formano due strati di cui il superiore, facilmente separabile, è costituito da prodotto quasi puro.

Per allontanare le ultime tracce di chinone il composto è stato purificato facendolo assorbire su una colonna di allumina ed eluendo con acetone. E' stato quindi purificato per successive cristallizzazioni da alcool e da acetone.

Il prodotto così purificato ha dato all'analisi:

trov. % : C 59,23; H 5,56;
per C₉H₁₀O₄ calc. : 59,36; 5,53.

Una determinazione del metossile secondo il metodo di Zeisel ha dato:

trov. % : OCH₃ 31,81;
per C₇H₄O₂(OCH₃)₂ calc. : 34,06.

Una determinazione di peso molecolare secondo il metodo di Rast ha dato:

trov. % : 186,4; 177,2;
per C₉H₁₀O₄ calc. : 182,17.

(*) Desideriamo ringraziare il Dr. Roger Helg per l'aiuto prestatoci nella parte sperimentale.

Proprietà del composto $C_9H_{10}O_4$. — Il prodotto sublima molto facilmente ed è dotato di proprietà irritanti le mucose.

Si scioglie facilmente in acqua bollente e ricristallizza per raffreddamento.

La sua soluzione alcoolica o acquosa non dà colorazione con cloruro ferrico. Con i sali di diazonio non copula.

Il composto non reagisce nè con semicarbazide nè con fenilsemicarbazide, mentre con dinitrofenilidrazina dà un composto di condensazione che non è stato ottenuto allo stato di purezza. Tale comportamento con i reattivi dei chetoni è in accordo con le proprietà generali dei troponi.

Si altera per riscaldamento con alcali acquosi. Anche a freddo in alcali si colora prima in bruno rossastro e quindi in bruno scuro.

Per ebollizione con HCl di 1/3 dà formaldeide che è stata riconosciuta attraverso il suo 2-4-dinitrofenilidrazone e il composto di condensazione con dimedone.

Con acido cloridrico concentrato, si scioglie a freddo e subito poi dà un abbondante precipitato. Si tratta di una isomerizzazione in quanto il prodotto ottenuto è diverso da quello di partenza e non contiene cloro.

Idrogenazione del composto $C_9H_{10}O_4$. — Grammi 0,4 del prodotto sciolti in acido acetico glaciale, vengono idrogenati a temperatura ambiente in presenza di PtO_2 .

Viene assorbita circa una molecola di idrogeno (il 10% in più del teorico) il che può anche dipendere dalle variazioni di temperatura durante l'operazione.

Il prodotto si versa in acqua: si ha un composto colloidale difficilmente solubile nel cloroformio, bene in acido acetico e metanolo e nell'acqua. Si altera facilmente diventando giallo rossastro. Fonde a 168-171°.

Prove microbiologiche. — E' stata saggiata l'attività antibiotica del composto $C_9H_{10}O_4$ rispetto allo *S. aureus*. Il composto a differenza del 2-6-dimetossi chinone è assolutamente inattivo.

*Spettro U.V. (**)* - E' stato registrato lo spettro di assorbimento U.V. del 2-6-dimetossichinone e del $C_9H_{10}O_4$ usando come solventi alcool e diossano. Le curve di assorbimento sono riportate nella fig. 1 e 2. I massimi misurati sono indicati nella seguente tabella.

(**) BRAUDE (J. Chem. Soc. 1945, pag. 490) ha misurato lo spettro U.V. del 2-6-dimetossi-chinone in cloroformio e riferisce i seguenti massimi: 288 $m\mu$ ($lg\epsilon$ 4,19); 332 $m\mu$ ($lg\epsilon$ 3,22). Ripetendo tali misure in soluzione cloroformica abbiamo trovato 288 $m\mu$ ($lg\epsilon$ 4,23) e per il secondo massimo un plateau da 384 a 377 con centro a 380 $m\mu$ ($lg\epsilon$ 2,778).

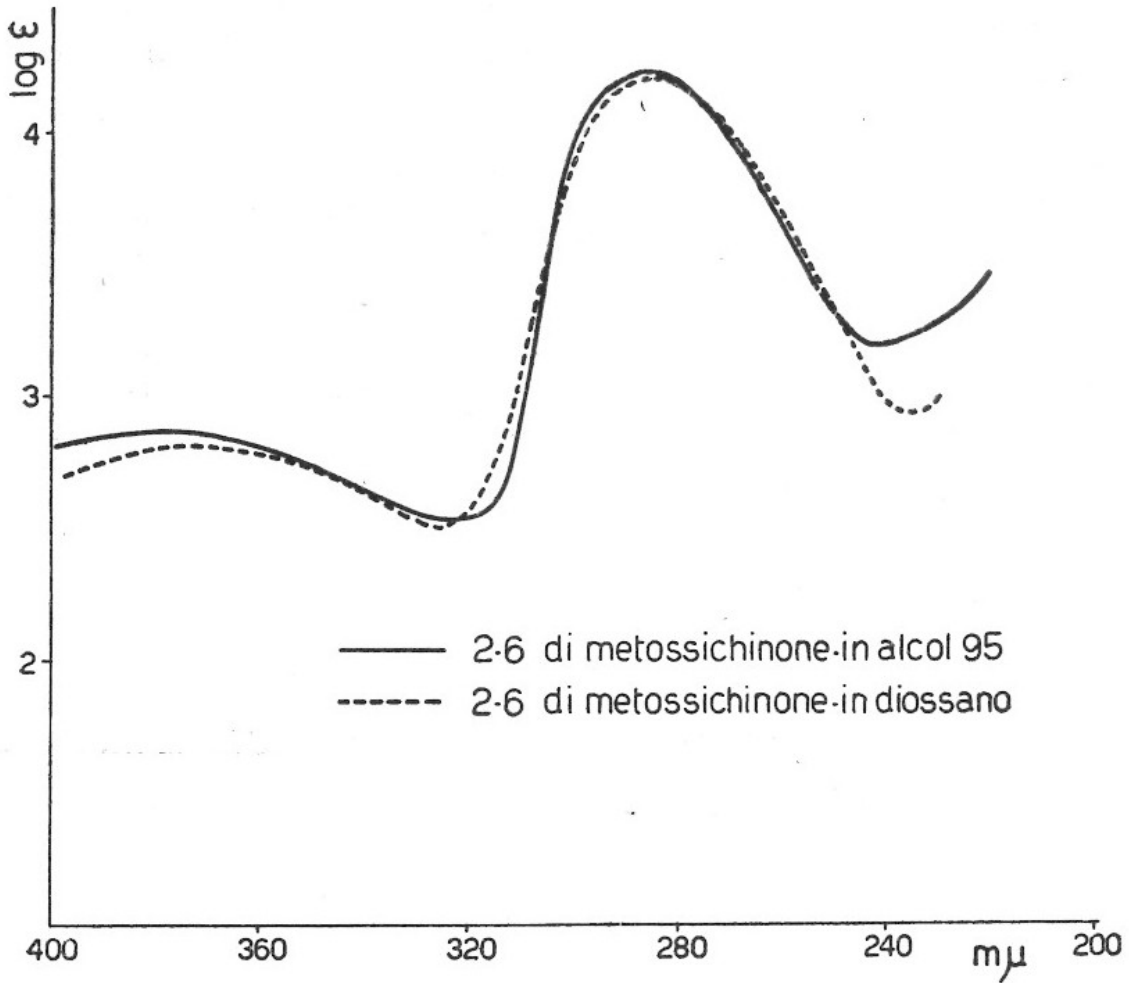


Fig. 1. - Spettro di assorbimento U.V. del 2-6-dimetossi-chinone.

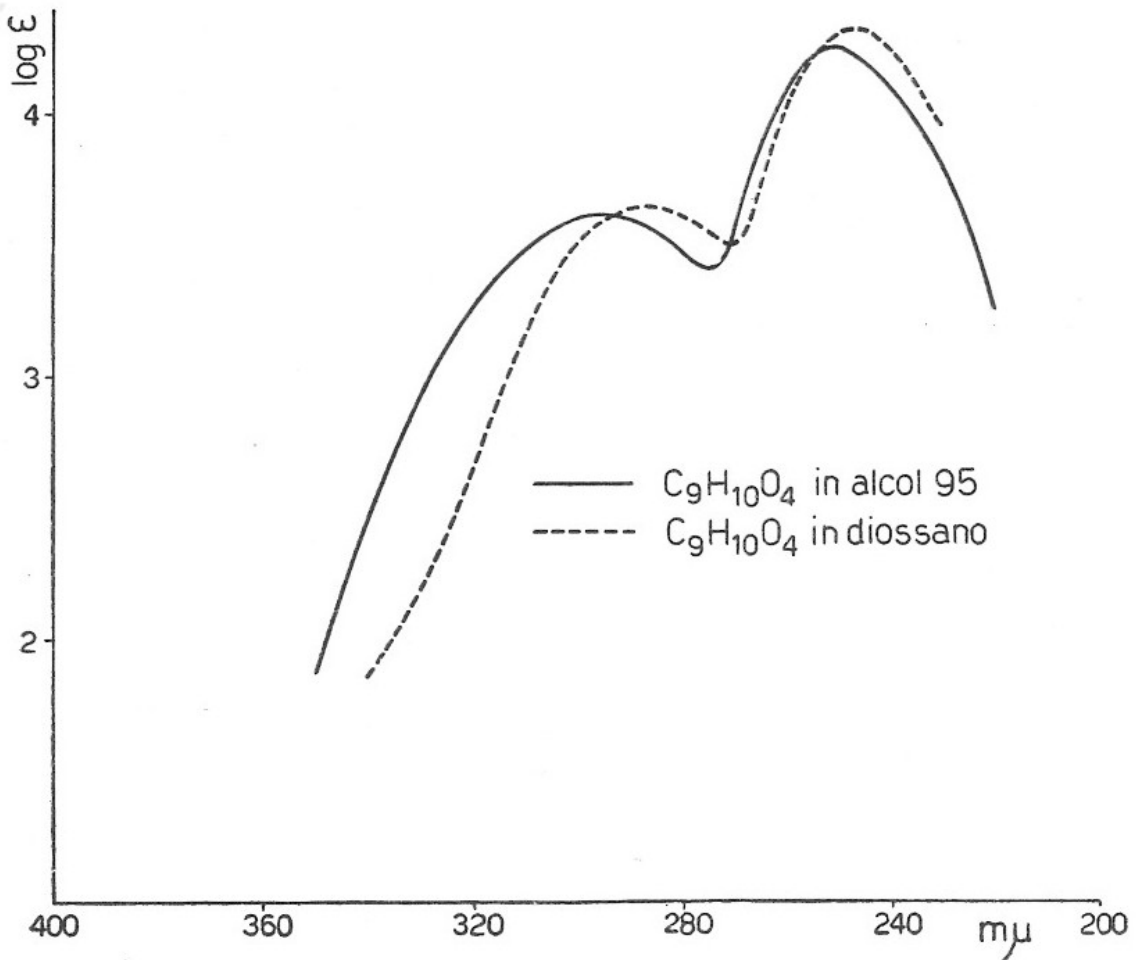


Fig. 2. - Spettro di assorbimento U.V. del $C_9H_{10}O_5$.

Sostanza	Solvente	I Massimo			II Massimo		
		m μ	cm $^{-1}$	lg ϵ	m μ	cm $^{-1}$	lg ϵ
2-6-dimetossi-chi- none	alcool	286	35.000	4,24	380	26.300	2,88
	diossano	284	35.200	4.20	375	26.660	2,82
C $_9$ H $_{10}$ O $_4$	alcool	254	39.400	4,26	296	33.800	3,62
	diossano	247	40.500	4,34	287	34.850	3,66

Spettri I.R. (***) — Le curve registrate sui composti in nujol mulls su spettrografo Baird Ass. sono riportate nella fig. 3 e 4. Le bande misu-

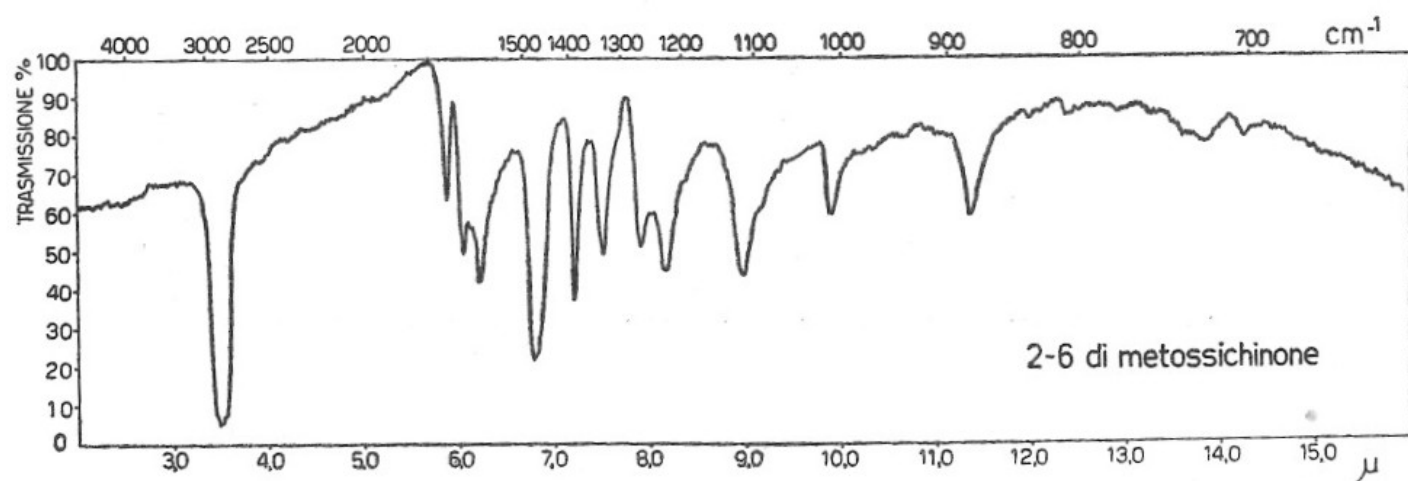


Fig. 3. - Spettro IR del 2-6-dimetossichinone.

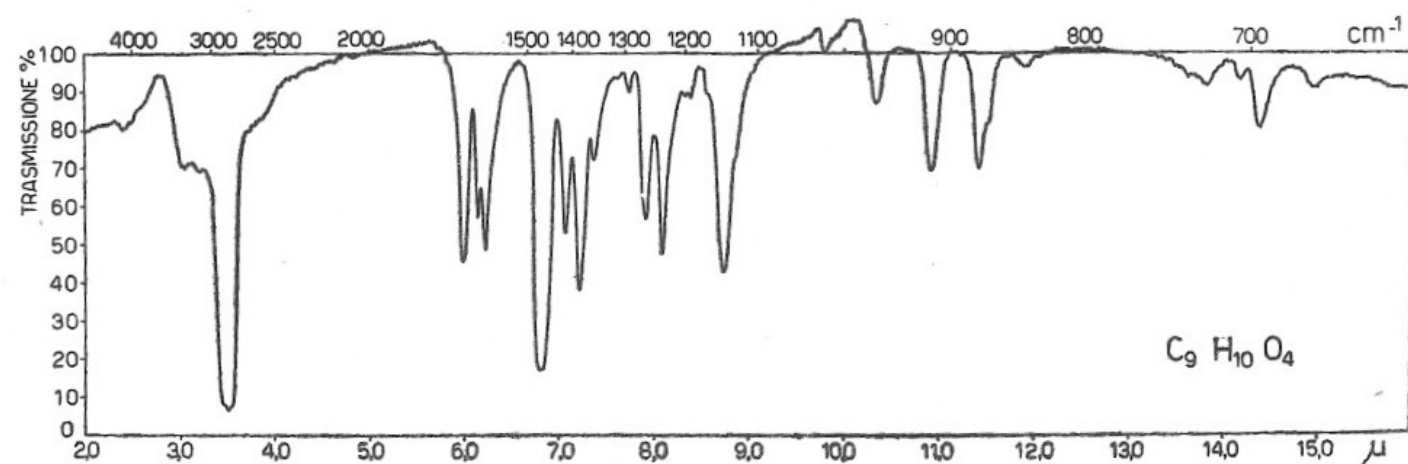


Fig. 4. - Spettro IR del C $_9$ H $_{10}$ O $_4$.

(***) Gli spettri I.R. sono stati eseguiti nel Laboratorio di Chimica organica del Politecnico Federale di Zurigo.

rate nella zona 5,8-6,3 μ sono le seguenti (intensità in unità arbitrarie scritte tra parentesi):

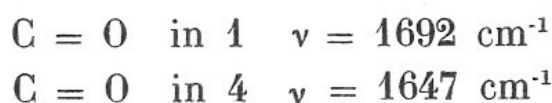
2-6-dimetossi-chinone	. 1692 cm^{-1} (7,2)	1647 cm^{-1} (10)	1600 cm^{-1} (11,5)
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 1661 cm^{-1} (10,5)	1621 cm^{-1} (8)	1603 cm^{-1} (10)

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Lo spettro IR del composto $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ può venir utilmente interpretato se lo si confronta con quello del 2-6-dimetossichinone.

Le bande 1600 e 1603 cm^{-1} si presentano nei due composti con gli stessi caratteri e possono facilmente identificarsi come corrispondenti alla banda 1592 cm^{-1} del p.benzochinone, attribuita alla vibrazione del C=C coniugato ⁽⁹⁾.

Le due bande a 1647 e 1692 cm^{-1} sono certamente identificabili come due bande carboniche del 2-6 dimetossichinone. Se si considera come banda di confronto la frequenza del carbonile nel benzochinone ⁽⁹⁾, 1664 cm^{-1} , si vede che nel caso del 2-6-dimetossichinone il carbonile in 1, orto ai due gruppi metossili, vede diminuire la propria coniugazione con l'anello, mentre per il carbonile in 4 la coniugazione aumenta: la coniugazione è infatti massima quando i gruppi sostituenti si trovano al termine del sistema coniugato ⁽¹⁰⁾. In queste condizioni è da attendersi un aumento e, rispettivamente, una diminuzione della frequenza del carbonile chinonico. Pertanto le bande del 2-6-dimetossichinone sono da attribuire come segue:



Questa attribuzione è stata confermata dai primi risultati di un calcolo del diagramma molecolare del 2-6-dimetossichinone con il metodo degli orbitali molecolari nella approssimazione indicata da BONINO e coll. ⁽¹¹⁾ e da BERTHIER e coll. ⁽¹²⁾, che saranno oggetto di una successiva comunicazione.

Quando si passa al $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ le due bande si spostano simultaneamente verso le più basse frequenze mantenendo quasi invariata la loro mutua distanza.

$$\Delta\nu = (1692 - 1647) = 45 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta\nu = (1661 - 1621) = 40 \text{ cm}^{-1}$$

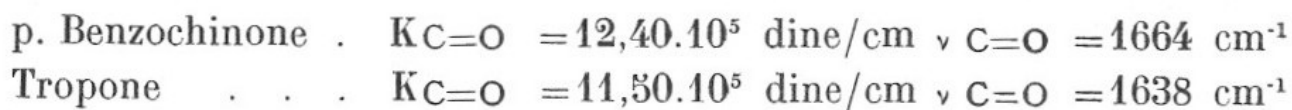
⁽⁹⁾ RANDALL, FOWLER, FUSON e DANGL, *Infrared determination of Organic Structure*, van Nostrand, New York, pag. 165 (1949).

⁽¹⁰⁾ A. BURAWOY - *J. Chem. Soc.*, 4177 (1939).

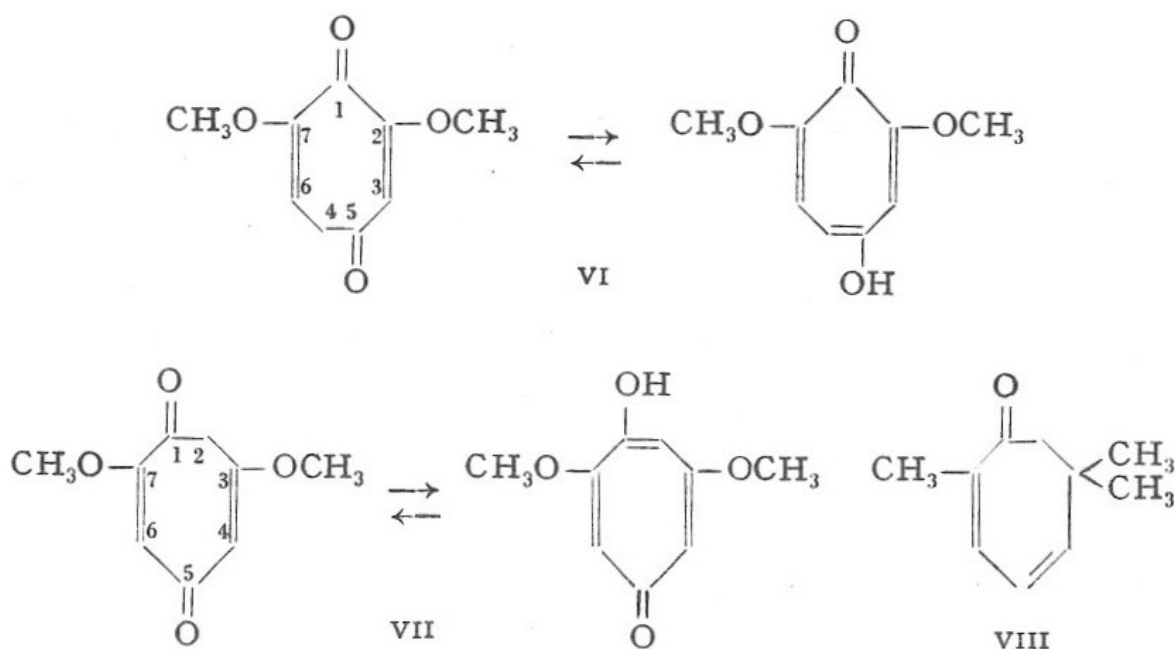
⁽¹¹⁾ *Rend. Accad. Lincei [VIII]*, 6: 4121 (1949); [8]: 183, 248 (1950).

⁽¹²⁾ *J. Chim. Phys.* 49: 367 (1952).

Ciò conduce a ritenere che la loro attribuzione resti essenzialmente la stessa e che ognuno dei due carbonili veda aumentata la propria coniugazione con il sistema anulare in misura quasi eguale e corrispondente ad una diminuzione della frequenza di oscillazione di circa 30 cm^{-1} . Se si accetta, almeno in via di ipotesi che il composto $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ sia un derivato del tropone si vede che tale variazione rispecchia la diminuzione della costante di forza del legame $\text{C}=\text{O}$ quando si passa dai chinoni ai troponi. Così BERTHIER e coll. ⁽¹²⁾ calcolano per il benzochinone ed il tropone le seguenti costanti di forza:



Le due formulazioni possibili, corrispondenti all'apertura dell'anello chinonico nelle posizioni 1-2 o 4-5, sono rappresentate dalle strutture VI e VII.

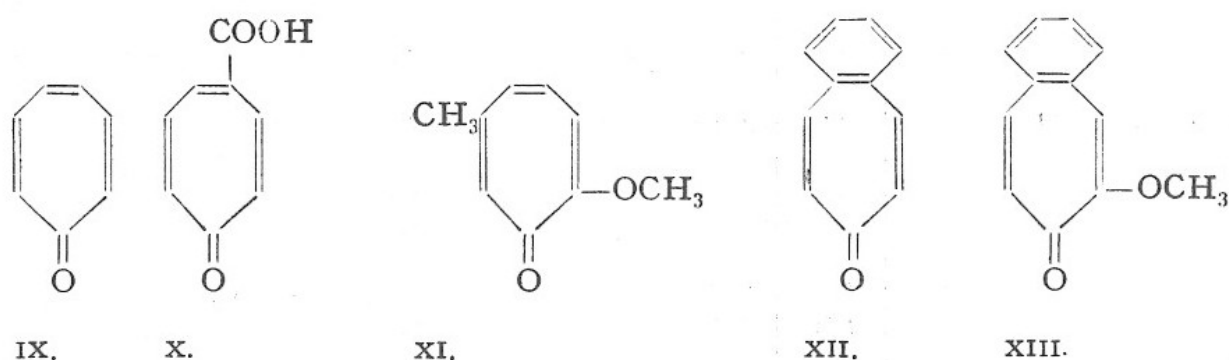


Si hanno cioè due strutture corrispondenti a derivati del cicloeptadienone le cui forme enoliche corrispondono a derivati del tropone. Un composto di struttura conosciuta, che si trova in situazione assai simile a quella considerata, è l'eucarvone o 3-3-7-trimetil-cicloeptadiene-4-6-one, VIII, il cui spettro IR è stato recentemente studiato da J. B. SCOTT e D. S. TARBELL ⁽¹³⁾. Per esso gli Autori hanno misurato sul liquido puro nella zona $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ le due bande 1661 cm^{-1} e 1603 cm^{-1} esattamente corrispondenti a due delle bande trovate per il $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Per quanto la perfetta coincidenza dei valori numerici sia da considerare come fortuita,

⁽¹³⁾ J. Am. Chem. Soc. 72: 240 (1950).

balza tuttavia evidente la somiglianza nella situazione del carbonile in 1 nelle strutture VII e VIII: è pertanto naturale identificare nei due casi la banda 1661 cm^{-1} come banda del carbonile e la 1603 cm^{-1} come banda del doppio legame C=C coniugato al carbonile. La frequenza 1621 cm^{-1} può nella struttura VII restare facilmente giustificata per il carbonile in 5: in tutti i casi di carbonili fortemente coniugati in un anello a sette termini si sono osservate frequenze oscillanti da 1620 a 1640 cm^{-1} .

Così dai dati disponibili in letteratura si hanno le seguenti indicazioni: Tropone (7), IX, 1638 cm^{-1} ; Acido 4-carbossi-troponico (8), X, 1628 cm^{-1} ; 2-metossi-6-metil-tropone (14), XI, 1630 cm^{-1} ; 4-5-benzotropone (13), XII, 1644 cm^{-1} ; 2-metossi-4-5-benzotropone (15), XIII, 1615 cm^{-1} .



Nel caso della struttura VI le frequenze carboniliche dovrebbero così venire attribuite: 1661 cm^{-1} al carbonile in 4 e 1621 cm^{-1} al carbonile in 1: questo modo di vedere, mentre potrebbe giustificare la frequenza del carbonile in 4, per il quale rispetto al 2-6-dimetossichinone si ha una diminuzione della coniugazione pari ad un aumento di frequenza di 14 cm^{-1} ; non è giustificato nel caso del carbonile in 1 poichè bisognerebbe ammettere un aumento di coniugazione comportante una diminuzione della frequenza di 70 cm^{-1} , ossia quasi il triplo, di quello che si osserva quando si passa dal benzochinone al tropone.

Il profondo mutamento della struttura molecolare che si ha nel passaggio dal 2-6-dimetossichinone al $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ si riflette anche negli spettri U.V. con un notevole spostamento dell'assorbimento verso le maggiori frequenze e con un aumento del coefficiente di estinzione molecolare della prima banda d'assorbimento:

Inoltre lo spostamento dei massimi quando si passa dall'alcol al diossano (1100 cm^{-1} per la prima banda e 1050 cm^{-1} per la seconda), che è almeno il triplo di quello che si osserva nel 2-6-dimetossichinone (rispettivamente 200 e 360 cm^{-1}) testimonia dell'esistenza di variazioni relativamente più forti della struttura elettronica, in dipendenza del solvente usato.

(14) HAWORTH e HOBSON - J. Chem. Soc., 561 (1951).

(15) D. S. TARBELL e J. G. BILL - J. Am. Chem. Soc. 74: 1236 (1952)

Per poter interpretare tale spettro e giustificare più completamente la scelta delle strutture proposte è opportuno procedere ad una classificazione delle bande osservate nel tropone e nelle molecole del benzochinone e del γ -pirone che hanno con esso evidenti relazioni strutturali. I dati, raccolti dalla letteratura, sono riuniti nella seguente tabella (λ in $m\mu$).

Sostanza	Banda	in esano		in alcool a 95°		in acqua		in HCl	
		λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
p-benzochinone ⁽¹⁶⁾	A	262	(4,39)	262	(4,25)	247	(4,33)	245 249	(4,36) (4,34)
	B	281	(2,60)	296	(2,63)	292	(2,52)	291	(2,50)
Tropone (7) (7 bis)	A	225	(4,33)			225 228 231 239	(4,33) (4,34) (4,34) (4,10)		
	B	297 310	(3,74) (3,67)			304 312	(3,90) flessio (4,92)		
γ -pirone ⁽¹⁷⁾	A			245	(4,11)	245	(4,23)	249	(4,08)

In tutti e tre i casi la banda A, per il suo elevato coefficiente di estinzione, per la presenza di struttura fine e per la sua permanenza, con leggero effetto batocromo, anche in solventi acidi è da classificare come una banda originata da una transizione $\pi \rightarrow \pi$, del tipo indicato da J. R. PLATT ⁽¹⁸⁾ col simbolo 1L_a , o da BURAWOY ⁽¹⁰⁾ con il nome di bande K. Anche le bande B del benzochinone e del tropone sono dovute ad una transizione $\pi \rightarrow \pi$, ma devono considerarsi del tipo indicato da PLATT con 1L_b .

Queste bande sono state classificate da BURAWOY (loc. cit.) come provenienti dalla ramificazione (« Branching ») di due cromofori, (R + K), nel caso attuale il sistema trinico ed il carbonile. Questa interpretazione rende conto dello spettro del γ -pirone e del tropone quando si pensi al tropone come ottenuto sostituendo l'ossigeno dell'anello pironico con un gruppo —CH=CH—, il che lascia inalterato il numero degli elettroni p del sistema totale. Però gli elettroni $2p_z^2$, non leganti, dell'ossigeno, pur avendo la stessa simmetria dei due elettroni del gruppo —CH=CH—,

⁽¹⁶⁾ E. A. BRAUDE - J. Chem. Soc., 490 (1945).

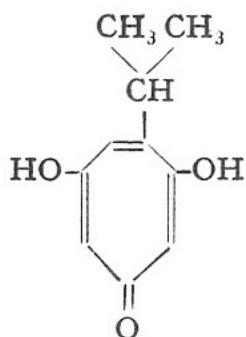
⁽¹⁷⁾ E. R. RIEGEL e coll. - J. Am. Chem. Soc. 48: 1334 (1926); R. C. GIBBS e coll. - J. Am. Chem. Soc. 52: 4895 (1930).

⁽¹⁸⁾ Optical Soc. America, 43: 252 (1953).

partecipano alla coniugazione dell'anello pironico in misura assai ridotta; è naturale perciò che nel pirone si osservi solo la banda del sistema $\begin{matrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix} > \text{C}=\text{O}$ e non la banda alle maggiori lunghezze d'onda che dovrebbe provenire dall'accoppiamento del carbonile con il cromoforo $\text{O} < \begin{matrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix}$ equivalente al sistema triennico del tropone. Viceversa la banda alle più brevi lunghezze d'onda del tropone può pensarsi originata dal sistema cromoforo $\begin{matrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix} > \text{C}=\text{O}$ del γ -pirone: la sostituzione dell'ossigeno con il gruppo $-\text{CH}=\text{CH}-$ di dimensioni notevolmente maggiori deforma il sistema cromoforo suddetto con una conseguente diminuzione della coniugazione e quindi con uno spostamento ipsocromo della banda di assorbimento.

Accertato su tale base il carattere delle varie bande possiamo spiegarci l'assorbimento osservato nel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ ed identificare tra le due strutture proposte quella più probabile. BURAWOY (loc. cit.) ha osservato che le bande del tipo K, quando si faccia nel sistema coniugato la sostituzione di un atomo di idrogeno con un radicale OR (R = H, CH_3 . .), si spostano in maniera considerevole verso le maggiori lunghezze d'onda, e ciò tanto più quando più i sostituenti sono verso il termine del sistema coniugato stesso. E' pertanto ovvio considerare la banda osservata nel

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ a $254 \text{ m}\mu$ (in alcol 95) come proveniente da una struttura corrispondente alla formula VII nella quale si hanno due gruppi sostituenti, i due metossili, raccolti alla estremità del sistema coniugato. Qualora si accettasse la formula VI sarebbe ovviamente da attendersi uno spostamento batocromo minore [ad es.: la banda corrispondente nell'orto-idrossi-inokitiolo, XIV, si trova a $233 \text{ m}\mu$ ⁽¹⁹⁾].



XIV.

Nel caso di bande del tipo R + K i sostituenti o non hanno effetto apprezzabile oppure spostano la banda verso più brevi lunghezze d'onda. Questo è appunto quanto si verifica per la seconda banda del $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ che si trova a $296 \text{ m}\mu$ (in alcol) e la forma enolica della struttura VII rende conto di ciò in maniera adeguata. Nel caso della forma enolica della struttura VI si ha invece l'accoppiamento del carbonile con un sistema trienico sostituito agli estremi e perciò di per se stesso fortemente coniugato e batocromato; è perciò da attendersi per tale struttura uno spostamento batocromo della seconda banda del tropone. Inoltre poichè i due sostituenti hanno come effetto anche un parziale ostacolo all'accoppiamento è da attendersi una banda dotata di una

(19) M. Tsuboi - Bull. Chem. Soc. Japan 25: 369 (1952).

certa struttura per la probabile sovrapposizione delle bande dei due cromofori e per l'apparizione di struttura dovuta ai livelli vibrazionali del sistema trienico. Tale è appunto il carattere dell'assorbimento che si osserva nei tropoloni e nei troponi orto sostituiti ⁽¹⁹⁾.

Questo modo di vedere rende ancora conto dello spettro U.V. del 4-5-benzotropolone e del suo etere metilico XIII, misurato da TARBELL e BILL ⁽¹⁵⁾, nel quale si osservano due bande dotate di struttura, la prima con i massimi a 238 e 240 m μ e la seconda con i massimi a 275 e 278 m μ . La prima può senza difficoltà, sulla base delle precedenti considerazioni individuarsi come corrispondente a quella 225 m μ del tropone. La seconda è invece da attribuire all'assorbimento dell'anello benzenico il quale coniuga soltanto in minima parte con l'anello a sette termini ⁽²⁰⁾.

Si ritiene pertanto di poter concludere che al composto C₉H₁₀O₄ spetta la formula di struttura VII la quale in soluzione può subire una enolizzazione che conduce alla formazione di un anello cicloeptatrienico.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica terapeutica e Laboratorio di chimica.

⁽²⁰⁾ Ciò risulta ad esempio dal diagramma molecolare, calcolato per il 4-5 benzooptafulvene da Bergmann e coll. ⁽²¹⁾, il quale mostra che alla forte localizzazione di carica sull'atomo di carbonio extraciclico l'anello benzenico partecipa in misura ridottissima, conservando in maniera quasi completa la propria individualità: la coniugazione trasversale tra i due sistemi è perciò limitatissima. Poichè nel caso del 4-5-benzotropone il diagramma molecolare risulta certamente poco diverso è da attendersi per esso uno spettro U.V. originato da due cromofori pressochè indipendenti e la mancanza della banda alle maggiori lunghezze d'onda dovuta ai livelli energetici del sistema trienico e del carbonile accoppiati. Lo spettro risulterà pertanto dalla sovrapposizione di quello del γ -pirone con quello di un orto-dialchilbenzolo; cosa che appunto si verifica nel 4-5-benzotropolone metiletere.

⁽²¹⁾ E. D. BERGMANN e coll. - Bull. Sac. Chim. [5], 18: 684 (1951).