

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

L. LARDICCI, R. MENICAGLI *

SULLA CORRELAZIONE TRA IL (—)(S)-2-METIL-1-BUTANOLO E COMPOSTI OTTICAMENTE ATTIVI CONTENENTI GRUPPI FENILICI: DETERMINAZIONE DELLA RELAZIONE POTERE ROTATORIO-PUREZZA OTTICA

Riassunto — Sono state stabilite, mediante opportune sequenze, nuove correlazioni configurazionali tra il (—)(S)-2-metil-1-butanolo, acidi otticamente attivi di formula generale $C_6H_5-\overset{*}{C}H(R)-COOH$ ($R = -CH_3, -C_2H_5, -i.C_3H_7$) ed alcuni composti da questi derivati.

Sulla base del potere rotatorio specifico massimo attribuito al (—)(S)-2-metil-1-butanolo ed al (+)(S)-2-fenilbutano è stata determinata la relazione potere rotatorio-purezza ottica per alcuni composti di formula generale $C_6H_5-\overset{*}{C}H(R)-(CH_2)_n-X$ ($R = -CH_3, -C_2H_5, -i.C_3H_7$; $X = -CH_3, -CH_2OH, -CH_2Cl, -COOH$; $n = 0,1,2$).

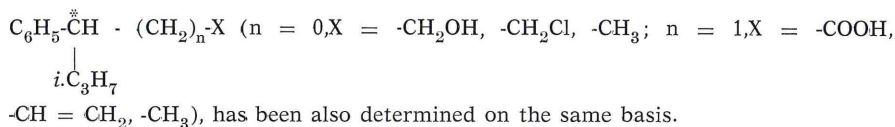
Summary — New configurational correlations among (—)(S)-2-methyl-1-butanol and optically active acids of general formula $C_6H_5-\overset{*}{C}H(R)-COOH$ ($R = -CH_3, -C_2H_5, -i.C_3H_7$) have been determined. (+)(S)-2-phenylbutanoic, (—)(R)-2-phenylpropanoic and (—)(R)-2-phenyl-3-methylbutanoic acids have been correlated with (—)(R)-2-phenyl-3-methylbutane and this in turn, via (—)(S)-2,3-dimethylpentane, with (—)(S)-2-methyl-1-butanol, previously correlated with (+)(S)-2-phenylbutane.

By suitable series of reactions and on the basis of the maximum rotatory power of (S)-2-phenylbutane ($[\alpha]^{25}_D + 29.3$), depending on that of the optically pure (—)(S)-2-methyl-1-butanol, the maximum rotation of (+)(S)-2-phenylpropanoic acid ($[\alpha]^{25}_D + 90.2$), (+)(S)-3-phenylbutanoic acid ($[\alpha]^{25}_D + 54.9$) and their derivatives have been evaluated and compared with the ones reported previously.

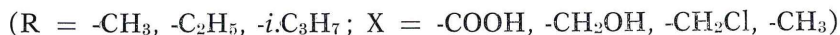
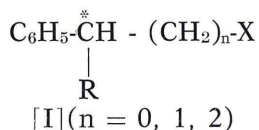
The maximum rotatory power of (+)(R)-2-methyl-3-phenylpentane ($[\alpha]^{25}_D + 7.08$), obtained from (—)(R)-2-phenyl-3-methylbutanoic acid by chemical sequences not affecting the asymmetric carbon bonds, has been established by correlating with (+)(S)-2-phenylbutanoic acid.

The relationship between the rotatory power and optical purity of (—)(R)-2-phenyl-3-methylbutanoic acid and other optically active compounds of general formula

* Istituto di Chimica organica della Facoltà di Scienze M.F.N. - Università di Pisa.



Poiché da tempo è nota, per il (—)(S)-2-metil-1-butanolo, la relazione tra segno del potere rotatorio e configurazione assoluta (P. A. LEVENE e H. L. HALLER [1925, 1926 a, 1926 b], P. A. LEVENE et Al. [1927], J. KENYON et Al. [1935], L. CROMBIE e H. S. HARPER [1950]) e, con ragionevole attendibilità, quella tra valore del potere rotatorio e purezza ottica (W. MARCKWALD e A. MCKENZIE [1901], P. LE COUTEUR et Al. [1951], R. M. IKEDA et Al. [1956], T. D. TERRY et Al. [1960], R. ROSSI et Al. [1968 a]) questo composto alifatico otticamente attivo è stato impiegato anche recentemente come riferimento per assegnazioni configurazionali (S. BRECHBÜHLER et Al. [1967], R. ROSSI e G. INGROSSO [1968 b], R. ROSSI e P. PINO [1968 c]) e per la valutazione dei poteri rotatori specifici massimi (P. A. LEVENE e R. E. MARKER [1933 b], P. SALVADORI e L. LARDICCI [1964], L. LARDICCI et Al. [1962, 1966 a, 1966 b, 1968 d], R. ROSSI et Al. [1968 a]) di composti alifatici saturi ed insaturi a catena lineare o ramificata ed anche di composti eterociclici (C. BOTTEGHI et Al. [1967], L. LARDICCI et Al. [1968 a, 1968 b]). Fino al 1968 l'impiego sistematico del (—)(S)-2-metil-1-butanolo non era stato esteso per gli stessi scopi a serie otticamente attive contenenti gruppi fenilici [I] se si eccettuano i dati pubblicati da P. A. LEVENE et Al. [1930, 1931, 1932, 1933 a, 1935 b] sulle relazioni configurazionali e di potere rotatorio tra acidi contenenti gruppi cicloesilici e fenilici e composti da essi derivati.



Poiché avevamo iniziato uno studio sulla relazione attività ottica-struttura di alcuni semplici composti modello caratterizzati dalla presenza, sull'atomo di carbonio asimmetrico, oltre che del fenile anche di alchili a struttura lineare o ramificata (L. LARDICCI

et Al. [1968 c, 1969 a, 1969 b]), mancando una trattazione generale su tale argomento ed essendovi anche incertezza sulla configurazione assoluta e sul valore massimo del potere rotatorio di alcuni intermedi (L. LARDICCI et Al. [1968 c], C. AARON et Al. [1967], A. HOREAU e J. P. GUETTÉ [1968], O. ČERVINKA e L. HUB [1968], L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969]), appariva utile un nuovo esame del problema sia dal punto di vista configurazionale che da quello dei poteri rotatori massimi.

Tale indagine è stata condotta mediante l'ausilio di dati sperimentali da noi recentemente acquisiti (L. LARDICCI et Al. [1968 c, 1969 a, 1969 b], L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969]), alcuni dei quali sono il risultato della presente ricerca, e di altri riportati in letteratura.

In questa nota riferiamo sulla relazione configurazione assoluta-potere rotatorio-purezza ottica esistente tra il $(-)(S)$ -2-metil-1-butanolo e gli acidi 2-fenilpropanoico, 2-fenilbutanoico, 2-fenil-3-metilbutanoico otticamente attivi ed alcuni composti da questi derivati.

La configurazione assoluta del $(-)(S)$ -2-metil-1-butanolo è stata recentemente correlata con quella dell'acido $(+)(S)$ -2-fenilbutanoico, mediante la conversione del $(+)(S)$ -2-metilen-3-metilpentanale (L. LARDICCI et Al. [1966 b]) (Schema 1, sequenza *d*) a $(-)(S)$ -2-ciclosilbutano (R. ROSSI e E. BENEDETTI [1966]) (Schema 1, sequenza *d*) al quale può essere ricondotto, per idrogenazione catalitica, il $(+)(S)$ -2-fenilbutano (D. J. CRAM e J. TADANIER [1959]) (Schema 1, sequenza *f*).

Questo fenilalcano (J. S. BIRTWISTLE et Al. [1964], L. LARDICCI et Al. [1968 c]) correla a sua volta, mediante l'acido $(+)(S)$ -3-fenilbutanoico (D. J. CRAM [1952]), l'acido $(-)(R)$ -2-fenilpropanoico (P. A. LEVENE, R. E. MARKER [1935 a], S. P. BAKSHI e E. E. TURNER [1961]) all'acido $(+)(S)$ -2-fenilbutanoico ed al $(-)(S)$ -2-metil-1-butanolo (Schema 1, sequenze *e*, *g*, *h*).

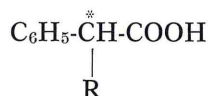
L'acido $(-)(R)$ -2-fenilpropanoico è anche correlato con il $(+)(R)$ -fenil-metil-carbinolo (K. MISLOW e J. BRENNER [1953], H. M. PETERS et Al. [1968]) (Schema 1, sequenze *l*, *m*) e quindi anche questo alcool è in relazione configurazionale con il $(-)(S)$ -2-metil-1-butanolo.

Poiché recentemente, nel quadro dell'attribuzione della configurazione assoluta all'acido $(+)$ -2-fenil-3-metil-butanoico (L. LAR-

DICCI e R. MENICAGLI [1969]), abbiamo correlato l'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico all'acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico attraverso il (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano (Schema 1, sequenza *a*), anche questi due acidi otticamente attivi risultano in relazione configurazionale con il (—)(S)-2-metil-1-butanolo. Poiché l'acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico è correlato a sua volta con il (+)(R)-isopropil-fenilcarbinolo (A. HOREAU e J. P. GUETTÉ [1968]) (Schema 1, sequenza *i*) anche per questo alcool secondario, come per il (+)(R)-metil fenilcarbinolo risulta stabilita la relazione configurazionale con il (—)(S)-2-metil-1-butanolo.

Infine, per demolizione ossidativa del (—)(R)-2-fenil-3-metilbutano (L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969]), gli acidi (—)(R)-2-fenilpropanoico, (+)(S)-2-fenilbutanoico e (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico sono stati correlati con l'acido (—)(R)-2,3-dimetilbutanoico e con il (—)(S)-2,3-dimetilpentano (P. A. LEVENE e R. E. MARKER [1935 c], L. LARDICCI et Al. [1968 d]) (Schema 1, sequenze *a*, *b*, *c*).

Sulla base dello Schema 1 risultano quindi correlati con il (—)(S)-2-metil-1-butanolo non solo gli acidi di formula generale [II], ma anche i composti da questi derivabili quali gli acidi superiori, gli



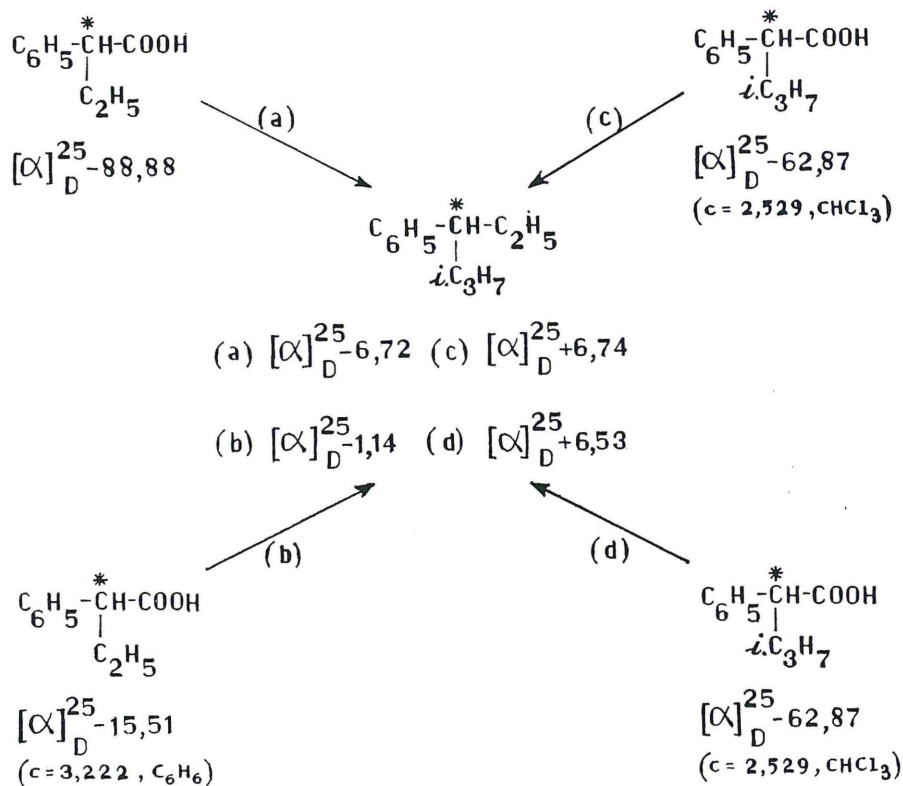
[II]

(R = -CH₃, C₂H₅, -*i*.C₃H₇)

alcooli, gli alogenuri, le α -olefine, i fenilalcani ecc. (R. MENICAGLI [1967], L. LARDICCI et Al. [1968 c, 1969 a, 1969 b], L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969]). Nel quadro della sintesi di nuove serie otticamente attive per lo studio della relazione attività ottica-struttura, alcuni di questi composti, già descritti in letteratura, sono stati nuovamente preparati ed in questa sede ne sono stati controllati e rettificati i valori dei poteri rotatori massimi (L. LARDICCI et Al. [1968 c, 1969 a, 1969 b]) sulla base delle sequenze degli Schemi 1 e 2.

E' infatti evidente come il (+)(S)-2-fenilbutano ed il (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano siano gli intermedi mediante i quali è possibile stabilire la relazione tra potere rotatorio e purezza ottica degli acidi [II] e di alcuni composti da questi derivati (Schema 1). Sulla base

SCHEMA 2



del potere rotatorio specifico massimo del (+)(S)-2-fenilbutano ($[\alpha]^{25}_{\text{D}} + 29,3$) (R. ROSSI, E. BENEDETTI [1966], L. LARDICCI et Al. [1966 b, 1968 c]) fu possibile attribuire all'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico otticamente puro, $[\alpha]^{25}_{\text{D}} + 92,9$ (in assenza di solvente) (L. LARDICCI et Al. [1968 c]) e $+ 97,4$ (in soluzione benzenica) (R. MENICAGLI [1967]).

Come abbiamo già avuto modo di rilevare il valore del potere rotatorio specifico massimo da noi attribuito all'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico è leggermente più elevato dei valori noti in letteratura che sono stati di regola valutati mediante risoluzione dell'acido racemo fino a valore costante del potere rotatorio (P. A. LEVENE e R. E. MARKER [1933 a, 1935 b], J. S. BIRTWISTLE et AL. [1964], R. WEIDMANN e A. HOREAU [1967], M. S. BRIENNE et AL. [1967]).

Assumendo per l'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico i valori massimi del potere rotatorio sopra riportati è possibile attribuire al 2-fenil-3-metilpentano (Schema 2, sequenze *a*, *b*) (L. LARDICCI e R. MENICAGLI [1969]) un potere rotatorio specifico massimo (a 25°C) di 7,08⁽¹⁾ e quindi all'acido 2-fenil-3-metilbutanoico otticamente puro $[\alpha]^{25}_D$ 66,0 (Schema 2, sequenza *c*) ovvero 68,2 (Schema 2, sequenza *d*) (cfr. parte sperimentale).

Poiché la sequenza *d*, (Schema 2), che procede per idrogenazione catalitica del (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene (L. LARDICCI et Al. [1969 b]) sembra comportare una piccola racemizzazione (3%), assumiamo come valore più corretto del potere rotatorio specifico massimo dell'acido 2-fenil-3-metilbutanoico $[\alpha]^{25}_D$ 66,0.

Tale valore, deducibile dai dati sperimentali della sequenza *c* dello Schema 2, nella quale la riduzione del (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene è effettuata mediante alluminio diisobutilmonoidruro in condizioni che garantiscono assenza di racemizzazione (P. PINO et Al. [1961])⁽²⁾, risulta superiore del 3,5% rispetto al potere rotatorio massimo assunto in letteratura (C. AARON et Al. [1967], A. HOREAU e J. P. GUETTÉ [1968]).

All'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico, mediante il (+)(S)-2-fenilbutano, sono correlati inoltre gli acidi (+)(S)-3-fenilbutanoico e (—)(R)-2-fenilpropanoico (Schema 1).

D. J. CRAM [1952] e E. ELIEL et Al. [1957], impiegando rispettivamente acido (—)(R)-3-fenilbutanoico $[\alpha]^{25}_D$ (*l* = 1) — 56,5°, ed acido (+)(S)-3-fenilbutanoico $[\alpha]^{25}_D$ (*l* = 2) + 25,28°, ottennero, mediante sequenze decorrenti senza racemizzazione (—)(R)-2-fenilbutano ($[\alpha]^{23}_D$ — 28,3) e (+)(S)-2-fenilbutano ($[\alpha]^{25}_D$ (*l* = 2) + 21,83°).

Da questi dati, poiché abbiamo determinato che il potere rotatorio specifico di questo fenilalcano varia nell'intervallo 23°-25°C di 0,075/°C, si può calcolare per l'acido 3-fenilbutanoico otticamente

(1) Valore mediato sulla base dei dati sperimentali delle sequenze *a*, *b*, dello Schema 2.

(2) Il valore massimo attribuito precedentemente al potere rotatorio dell'acido (+)(S)-2-fenil-3-metilbutanoico ($[\alpha]^{25}_D$ + 66,5) (L. LARDICCI et Al. [1969 b]) è stato calcolato come valor medio dei dati ricavati dalle sequenze *a*, *d* dello Schema 2 adottando per l'acido (+)(S)-2-fenilbutanoico otticamente puro $[\alpha]^{25}_D$ _{max} + 89,8 ~ + 92,9 (L. LARDICCI et Al. [1968 c]). Assumendo che nella idrogenazione catalitica del (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene (Schema 2, sequenza *d*) non si incontrasse alcuna racemizzazione, è stato calcolato per il (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano, $[\alpha]^{25}_D$ _{max} + 6,94 (L. LARDICCI et Al. [1969 b]).

puro $[\alpha]^{25}_D$ 55,16 ovvero 54,61; i due valori si accordano entro l'errore sperimentale e pertanto si deve ragionevolmente assumere come potere rotatorio specifico massimo di tale acido un valor medio di 54,9 (T. D. HOFFMAN e D. J. CRAM [1969], L. LARDICCI et Al. [1969 a]).

Poiché da un campione di acido (—)(R)-3-fenilbutanoico ($[\alpha]^{25}_D$ — 53,41) si ottenne, attraverso demolizione ossidativa (E. GIL AV e J. SHABTAI [1964]) del (—)(R)-3-fenil-1-butene da questo derivato, acido (+)(S)-2-fenilpropanoico avente $[\alpha]^{25}_D$ + 87,75 (L. LARDICCI et Al. [1969 a]), si può calcolare per quest'ultimo $[\alpha]^{25}_{D_{max}}$ + 90,2, in buon accordo con i valori più elevati di letteratura⁽³⁾.

Sulla base dei poteri rotatori specifici massimi così attribuiti (Schemi 1 e 2), agli acidi (+)(S)-2-fenilpropanoico, (+)(S)-3-fenilbutanoico, (+)(S)-2-fenilbutanoico e (+)(S)-2-fenil-3-metilbutanoico, possono essere valutati anche quelli dei corrispondenti alcoli, cloruri, acidi superiori e fenilalcani (Tabella 1).

Questi valori sono stati dedotti mediante sequenze impiegate nell'ambito della presente ricerca e di altre ad essa collegate ovvero descritte in letteratura (R. P. OSSORIO e M. ANGOSO [1958], L. LARDICCI et Al. [1968 c, 1969 a]).

Il principale risultato delle indagini sinora condotte è costituito dalla possibilità di esprimere, per tutti i termini della serie omologhe riportate in Tabella 1 e configurazionalmente correlate (Schema 1), un potere rotatorio specifico massimo determinato impiegando composti di elevata purezza ottica ($\geq 90\%$) e direttamente collegato a quello del (—)(S)-2-metil-1-butano (R. MENICAGLI [1967]).

La scelta di una base comune per la determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica permette adesso un più significativo esame della relazione tra potere rotatorio a 589 m μ e struttura e rende possibile, nel quadro della sintesi di nuovi composti otticamente attivi, più facili correlazioni configurazionali e più dirette valutazioni di purezza stereoisomerica.

⁽³⁾ C. L. ARCUS e J. KENYON [1939] riportano per un campione di acido (+)(S)-2-fenilpropanoico α^{25}_{5893} ($l = 0,5$) + 51,81°; da questo valore e sulla base dei coefficienti di temperatura forniti dagli stessi autori è possibile calcolare $[\alpha]^{25}_D$ + 91,2. K. MISLOW e J. BRENNER [1953] riportano per lo stesso acido $[\alpha]^{25}_{D_{max}}$ + 90,25 in accordo con i dati di D. J. CRAM e B. RICKBORN [1961], ($[\alpha]^{25}_D$ + 90,58).

Il valore pubblicato da F. D. GREENE [1955], $[\alpha]^{25,5}_D$ + 98,72 ($l = 1$, omogeneo) (?) è il solo che, per d^{25}_4 1,094 (valore da noi impiegato per la densità dell'acido idratropico), fornirebbe α^{25}_D ($l = 1$) 107,9°. E' probabile tuttavia come assunto da R. P. OSSORIO e M. ANGOSO [1958] che il valore pubblicato si riferisca anziché ad un potere rotatorio specifico ad una rotazione osservata.

TABELLA 1

Poteri rotatori specifici massimi di alcuni composti di formula generale [I].

X	n	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$					
		R = -CH ₃		R = -C ₂ H ₅		R = -C ₆ H ₇	
		CONFIG. ASSOL. C*	$[\alpha]_{\text{D}}^{25(a)}$ max.	CONFIG. ASSOL. C*	$[\alpha]_{\text{D}}^{25(a)}$ max.	CONFIG. ASSOL. C*	$[\alpha]_{\text{D}}^{25(a)}$ max.
-COOH	0	S	+90,20	S	$\begin{cases} +92,91 \\ +97,46 \end{cases} \text{ (b)}$	S	+66,04 ^(c)
	1	R	-54,90	R	$\begin{cases} -44,82 \\ -51,74 \end{cases} \text{ (b)}$	S	-36,37 ^(c)
	2	R	-23,66	R	$\begin{cases} -3,76 \\ -2,11 \end{cases} \text{ (b)}$	S	-4,87 ^(c)
-CH ₂ OH	0	S	-18,09 ^(d)	S	+17,60	S	+12,59
	1	R	-39,93	R	-14,66	—	—
-CH ₂ Cl	0	—	—	S	+5,88	S	+0,26 ₇
	1	R	+97,00 ^(e)	R	+68,30	—	—
-CH ₃	0			S	+29,26	S	+28,18
	1	R	-29,26			S	-7,08

a) in assenza di solventi. b) in benzene. c) in cloroformio. d) R. P. OSSORIO e M. ANGOSO [1958]. e) α_{D}^{25} (l = 1).

PARTE SPERIMENTALE

I punti di fusione sono stati determinati al microscopio di Kofler e non sono corretti. I poteri rotatori sono stati misurati con un polarimetro Lippich-Landolt (Schmidt-Haensch, Berlino) e con un polarimetro fotoelettrico Perkin-Elmer, mod. 141.

Le analisi elementari sono state eseguite nel Laboratorio di Microanalisi dell'Istituto di Chimica Organica della Facoltà di Farmacia dell'Università di Pisa. Le gas cromatografie preparative sono state effettuate impiegando un gas cromatografo Perkin-Elmer mod. F.21, equipaggiato con colonne (3-5 m) aventi come fase stazionaria Apiezon M (20%) ovvero Butandiol-succinato poliestere (20%) su Chromosorb A (45/60 mesh) ed azoto come gas trasportatore.

Azione dell'idruro di litio ed alluminio sull'acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico. (—)(R)-2-fenil-3-metil-1-butanolo.

Grammi 47,09 (0,265 moli) di acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico (p.f. 50-51°C, p.eb. 108°C/0,2 mm Hg, $[\alpha]^{25}_D - 62,87$ ($c = 2,529$, cloroformio) vennero ridotti con LiAlH_4 in etere etilico anidro. Si ottennero 42,5 g (resa 97,6%) di (—)(R)-2-fenil-3-metil-1-butanolo: p.eb. 76°C/0,6 mm Hg, $n^{25}_D 1,5146$, $d^{25}_4 0,9695$, $[\alpha]^{25}_D - 12,03$.

Un campione di acido (+)(S)-2-fenil-3-metilbutanoico avente $[\alpha]^{25}_D + 63,10$ ($c = 2,163$, cloroformio), ridotto nelle stesse condizioni, fornì con resa del 98%, (+)(S)-2-fenil-3-metil-1-butanolo avente $[\alpha]^{25}_D + 12,02$.

Azione del cloruro di tionile sul (—)(R)-2-fenil-3-metil-1-butanolo. (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano.

Grammi 42,0 (0,256 moli) di (—)(R)-2-fenil-3-metil-1-butanolo ($[\alpha]^{25}_D - 12,03$) in piridina vennero fatti reagire con cloruro di tionile.

La miscela di reazione, fornì 35,7 g (resa 76,5%) di (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano: p.eb. 114°C/18 mm Hg, $n^{25}_D 1,5145$, $d^{25}_4 1,0106$, $[\alpha]^{25}_{589} - 0,254$. Con analogo procedimento a partire da (+)(S)-2-fenil-3-metil-1-butanolo ($[\alpha]^{25}_D + 12,02$) si ottenne (resa 75%) (+)(S)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano avente $[\alpha]^{25}_{589} + 0,255$. Analisi: trov.: C 72,55; H 8,20; Cl 19,20. Per $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}$ calc.: C 72,31; H 8,27; Cl 19,40%.

Idrolisi del cloruro dell'(R)-2-fenil-3-metilbutilmagnesio. (—)(R)-2-fenil-3-metilbutano.

Moli 0,063 di reattivo di Grignard del (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano, [da acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico avente $[\alpha]^{25}_D - 62,45$ ($c = 2,530$, cloroformio)] furono idrolizzate con una soluzione acquosa satura di cloruro ammonico. Si ottennero 8,5 g (resa 90%) di (—)(R)-2-fenil-3-metilbutano: p.eb. 77°C/18 mm Hg, $n^{25}_D 1,4881$, $d^{25}_4 0,866$, $[\alpha]^{25}_D - 26,65$.

Azione della anidride carbonica sull'(R)-2-fenil-3-metilbutilmagnesio cloruro. Acido (+)(R)-3-fenil-4-metilpentanoico.

Moli 0,195 di (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano ($[\alpha]^{25}_{589} - 0,254$) vennero convertite nel corrispondente reattivo di Grignard

e questo fu successivamente carbonatato. Si ottennero 36,8 g (resa 98% rispetto al (—)(R)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano impiegato) di acido (+)(R)-3-fenil-4-metilpentanoico: p.eb. 114°C/0,4 mm Hg, $[\alpha]^{25}_D + 34,77$ ($c = 2,417$, cloroformio). Una analoga preparazione a partire da (+)(S)-1-cloro-2-fenil-3-metilbutano, dette (resa 96%) acido (—)(S)-3-fenil-4-metilpentanoico avente $[\alpha]^{25}_D - 34,75$ ($c = 2,417$, cloroformio). Analisi: trov.: C 75,11; H 8,41. Per $C_{12}H_{16}O_2$ calc.: C 74,97; H 8,39%.

Azione della dimetilammina sul cloruro dell'acido (+)(R)-3-fenil-4-metilpentanoico. (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide.

Grammi 35,5 (0,185 moli) di acido (+)(R)-3-fenil-4-metilpentanoico, $[\alpha]^{25}_D + 34,77$ (cloroformio), vennero trattati con cloruro di tionile in etere etilico anidro. Il cloruro acido ottenuto, ripreso con 70 ml di etere etilico anidro, venne trattato, a —5°C, con 16,7 g (0,370 moli) di dimetilammina diluita con 60 ml di etere etilico anidro.

La reazione venne condotta in queste condizioni per ulteriori 30 ore a temperatura ambiente; per trattamento della miscela di reazione nel modo consueto si ottennero 28,93 g (resa 71,4%) di (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide: p.f. 64-65°C, p.eb. 109°C/0,3 mm Hg, $[\alpha]^{25}_D + 67,83$ ($c = 1,666$, benzene). Una seconda preparazione a partire da acido (—)(S)-3-fenil-4-metilpentanoico dette (resa 85%) (—)(S)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide avente $[\alpha]^{25}_D - 67,74$ ($c = 1,240$, benzene). Analisi: trov.: C 76,80; H 9,46; N 6,34. Per $C_{14}H_{21}NO$ calc.: C 76,66; H 9,65; N 6,39%.

*Azione dell'idruro di litio alluminio sulla (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide. (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpenti-
lammina.*

Grammi 28,0 (0,128 moli) di (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide in 40 ml di etere etilico anidro vennero ridotti mediante $LiAlH_4$ (g 5,23; 0,138 moli) in 90 ml di etere etilico anidro; la miscela venne scaldata per 42 ore a refluxo del solvente.

L'ammina, recuperata nel modo consueto, venne purificata mediante il corrispondente cloridrato. Si ottennero 24,56 g (resa 94%) di (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpenti-
lammina: p.eb. 117°C/18 mm Hg, $n^{25}_D 1,4913$, $\alpha^{25}_D + 25,92^\circ$ ($l = 1$). Una seconda preparazione a partire da (—)(S)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentanamide fornì

(resa 87%) (—)(S)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentilammina avente $\alpha^{25}_D - 25,64^\circ$ ($l = 1$). Analisi: trov.: C 81,68; H 11,19; N 7,06. Per $C_{14}H_{23}N$ calc.: C 81,89; H 11,29; N 6,82%.

Pirolisi dell'ossido della (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentilammina. (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene.

Grammi 24,06 (0,117 moli) di (+)(R)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentilammina vennero convertiti nel corrispondente ossido per trattamento con acqua ossigenata al 35%. La pirolisi dell'ossido venne condotta a 115-120°C ed a 0,6 mm Hg in 40'; il prodotto grezzo fornì per successiva distillazione 16,7 g (resa 88,8%) di (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene che, dopo ulteriore purificazione mediante gas cromatografia preparativa, presentava: p.eb. 84-85°C/18 mm Hg, n^{25}_D 1,4994, d^{25}_4 0,8749, $[\alpha]^{25}_D + 114,64$, $[\alpha]^{25}_D + 106,92$ ($c = 0,809$, *n.eptano*).

Una seconda preparazione a partire da (—)(S)-N,N-dimetil-3-fenil-4-metilpentilammina fornì (resa 88%) (—)(S)-3-fenil-4-metil-1-pentene avente $[\alpha]^{25}_D - 114,55$. Analisi: trov.: C 89,88; H 10,12. Per $C_{12}H_{16}$ calc.: C 89,94; H 10,06%.

Demolizione ossidativa del (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene. Acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico.

Grammi 3,63 (0,023 moli) di (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene, in 2270 ml di alcool *t.*butilico al 60%, vennero ossidati (0°C, 59 ore) con una miscela contenente 42,5 g (0,196 moli) di $NaIO_4$, 0,537 g (0,0034 moli) di $KMnO_4$ e 3,405 g (0,026 moli) di K_2CO_3 in 2000 ml di acqua. Si ottennero 2,48 g (resa 60,4%) di acido (—)(R)-2-fenil-3-metilbutanoico: p.f. 50-51°C, p.eb. 108°C/0,2 mm Hg, $[\alpha]^{25}_D - 62,71$ ($c = 2,057$, cloroformio).

Idrogenazione catalitica del (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene. (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano.

Grammi 4,6 (0,028 moli) di (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene vennero idrogenati, in presenza di Nichel Raney a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Si ottennero 3,58 g (resa 78%) di (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano: p.eb. 85-86°/21 mm Hg, n^{25}_D 1,4868, d^{25}_4 0,8595, $[\alpha]^{25}_D + 6,53$, $[\alpha]^{25}_D + 7,27$ ($c = 9,071$, *n.eptano*).

Azione del diisobutil-alluminio monoidruo sul (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene. (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano.

Grammi 14,73 (0,074 moli) di alluminio triisobutile distillato di fresco (p.eb. 47°C/1 mm Hg) vennero riscaldati a 110°-120°C/25 mm Hg per 14 ore; in questo trattamento si calcolò, sulla base della diminuzione in peso dell'alluminio triisobutile, una conversione in alluminio diisobutil monoidruo del 94,5%. Alla miscela così ottenuta vennero aggiunti g 3,99 (0,025 moli) di (+)(R)-3-fenil-4-metil-1-pentene; la miscela di reazione, lasciata a sè per 7 giorni a temperatura ambiente venne quindi idrolizzata nel modo consueto. Si ottenne un prodotto grezzo che, mediante gas cromatografia preparativa, fornì g 1,5 di (+)(R)-2-metil-3-fenilpentano avente $[\alpha]^{25}_D + 6,74$ e 2,0 g di olefina non reagita.

BIBLIOGRAFIA

- AARON C., DULL D., SCHMIEGEL Y. L., JAEGER D., OHASHI Y., MOSHER H. S. (1967) - The resolution and configuration of α -substituted phenylacetic acids. *J. Org. Chem.*, **32**, 2797-2803.
- ARCUS C. L., KENYON J. (1939) - The mechanism of the Hofmann reaction. Retention of optical activity during the reaction with (+)-hydratropamide. *J. Chem. Soc.*, 916-920.
- BAKSHI S. P., TURNER E. E. (1961) - The hydratropic acids and the related 2-phenylpropanols. *J. Chem. Soc.*, 171-173.
- BIRTWISTLE J. S., LEE K., MORRISON J. D., SANDERSON W. A., MOSHER H. S. (1964) - Asymmetric reductions. XI. The Grignard reagent from (+)-1-chloro-2-phenylbutane. *J. Org. Chem.*, **29**, 37-40.
- BOTTEGHI C., LARDICCI L., BENEDETTI E., PINO P. (1967) - Sintesi di composti eterociclici contenenti gruppi sec.butilici otticamente attivi. *Chimica e Industria*, **49**, 171-172.
- BRECHBÜHLER S., BÜCHI G., MILNE G. (1967) - The absolute configuration of the aflatoxins. *J. Org. Chem.*, **32**, 2641-2642.
- BRIENNE M. J., OUANNES C., JACQUES J. (1967) - 113. Induction asymétrique 1-3. Préparation de diverses cétones comportant un centre d'asymétrie en β ou en γ et de configuration absolue connue. *Bull. Soc. Chim. France*, 613-623.
- CERVINKA O., HUB L. (1968) - The absolute configuration of (S)(+)- α -benzylphenylacetic acid and of (S)(-)- α -isopropylphenylacetic acid. *Coll. czech. chem. comm.*, **33**, 1911-1916.
- CRAM D. J., RICKBORN B. (1961) - IX. Stereochemistry at secondary carbon. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2178-2183.
- CRAM D. J., TADANIER J. (1959) - XXIX. Neighboring hydrogen participation in ionization to give ethylene protonium ions as intermediates in the Wagner-Meerwein rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2737-2748.

- CROMBIE L., HARPER H. S. (1950) - Synthesis and configuration of (+)-6-methyloctanoic acid, a degradation product of the polymyxins. *J. Chem. Soc.*, 2685-2689.
- ELIEL E. L., WILKEN P. H., FANG F. T. (1957) - Racemization of phenylalkanes in the presence of Lewis acids. *J. Org. Chem.*, **22**, 231-234.
- GIL AV E., SHABTAI J. (1964) - Synthesis and reactions of 3-methylcyclobutene. *J. Org. Chem.*, **29**, 257-262.
- GREENE F. D. (1955) - Reaction of hydratropoyl chloride with sodium peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4869-4873.
- HOFFMANN T. D., CRAM D. J. (1969) - Electrophilic substitution at saturated Carbon. XLI. Equilibrium constants, absolute configurations, and maximum rotations of *cis*- and *trans*-1,2-dimethyl-2-phenylcyclopentanols and their base-catalyzed cleavage products. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1000-1008.
- HOREAU A., GUETTÉ J. P. (1968) - Configuration absolue de l'acide α -isopropylphenylacétique et détermination de sa pureté optique par résonance magnétique nucléaire. *Compt. Rend.*, **267**, 257-259.
- IKEDA R. M., KEPNER R. E., WEBB A. D. (1956) - Densities, refractive indexes and rotations of mixtures of active amyl and isoamyl alcohols. Application to analysis. *Anal. Chem.*, **28**, 1335-1336.
- KENYON J., PHILLIPS H., PITTMANN V. P. (1935) - Walden inversion reactions of d- β -butyl, d- β -octyl, and d-benzylmethylcarbinyl p-toluenesulphonates. *J. Chem. Soc.*, 1072-1084.
- LARDICCI L., CAPORUSSO A. M., SALVADORI P., MENICAGLI R. (1969 a) - Preparazione e relazione attività ottica struttura di alcune fenil- α -olefine otticamente attive. Inviato per la pubblicazione alla *Gazz. Chim. Ital.*
- LARDICCI L., BOTTEGHI C., BENEDETTI E. (1966 a) - Synthesis of some 1-alkynes containing an optically active *sec*.butyl group. *J. Org. Chem.*, **31**, 1534-1538.
- LARDICCI L., BOTTEGHI C., SALVADORI P. (1968 a) - Sulla sintesi e sulle proprietà fisiche di alcuni composti eterociclici otticamente attivi contenenti gruppi *sec*.butilici, *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 760-781.
- LARDICCI L., BOTTEGHI C., SALVADORI P., PINO P. (1968 b) - Sull'impiego di composti carbonilici α , β -insaturi e β -dicarbonilici otticamente attivi nella sintesi di composti eterociclici isossazolici e pirazolici. *Chimica e Industria*, **50**, 259-260.
- LARDICCI L., MENICAGLI R. (1969) - Sulla configurazione assoluta dell'acido (+)-isopropil-fenilacetico. Inviato per la pubblicazione alla *Chimica e Industria*.
- LARDICCI L., MENICAGLI R., SALVADORI P. (1968 c) - Preparazione, proprietà fisiche e relazione potere rotatorio-purezza ottica di alcune α -olefine otticamente attive contenenti un gruppo fenilico. *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 738-759.
- LARDICCI L., MENICAGLI R., SALVADORI P. (1969 b) - Sul 3-fenil-4-metil-1-pentene otticamente attivo: un idrocarburo olefinico di semplice struttura e di elevato potere rotatorio. *Chimica e Industria*, in corso di stampa.
- LARDICCI L., NAVARI F., ROSSI R. (1966 b) - Synthesis of some optically active α -alkyl-acrylic compounds containing a *sec*.butyl group. *Tetrahedron*, **22**, 1991-2001.
- LARDICCI L., ROSSI R., PUCCI S., AGLIETTO M., PINO P. (1968 d) - Sul potere rotatorio massimo del (—)(S)-2,3-dimetilpentano e di alcuni composti alifatici ad esso collegati. *Chimica e Industria*, **50**, 227-230.

- LARDICCI L., SALVADORI P., PINO P. (1962) - Preparazione di paraffine ed alcoli otticamente attivi per addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metilbutano. *Ann. Chim.* **52**, 652-662.
- LE COUTEUR P., KENYON J., ROHAN T. A. (1951) - The isolation of optically pure (—)-*sec.* butylcarbinol from fusel oil. *Applied. Chem.* (Londra), **1**, 341-345.
- LEVENE P. A., HALLER H. L. (1925) - The configurational relationships between α -hydroxy acids and β -hydroxy acids and between the latter and secondary alcohols. *J. Biol. Chem.*, **65**, 49-53.
- LEVENE P. A., HALLER H. L. (1926 a) - Conversion of optically active lactic acid to the corresponding propylene glycol. *J. Biol. Chem.*, **67**, 329-332.
- LEVENE P. A., HALLER H. L. (1926 b) - Configurational relationship of 2-hydroxy, 3-hydroxy and 4-hydroxy acids. *J. Biol. Chem.*, **69**, 165-173.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1931) - I. The configurational relationship of disubstituted propionic acids containing a phenyl group. II. On the optically active trisubstituted methanes containing a phenyl group. *J. Biol. Chem.*, **93**, 749-774.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1932) - III. The configurational relationship of the disubstituted propionic acids containing a cyclohexyl group. *J. Biol. Chem.*, **97**, 563-583.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1933 a) - Maximum rotations of phenyl compounds. *J. Biol. Chem.*, **100**, 685-694.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1933 b) - Molecular rotation in members of homologous series. *J. Biol. Chem.*, **103**, 299-309.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1935 a) - Hydrocarbons derived from methylphenyl- and ethylphenylacetic acids. *J. Biol. Chem.*, **108**, 409-418.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1935 b) - The maximum rotation of configurationally related carboxylic acids containing a phenyl or cyclohexyl group. *J. Biol. Chem.*, **110**, 329-342.
- LEVENE P. A., MARKER R. E. (1935 c) - Configurational relationship of acids of the isopropyl and isobutyl series to those of the normal series. *J. Biol. Chem.*, **111**, 299-312.
- LEVENE P. A., MIKESKA L. A., PASSOTH K. (1930) - XIV. The influence of substituting groups on optical rotation in the series of disubstituted acetic acids containing a phenyl group. *J. Biol. Chem.*, **88**, 27-59.
- LEVENE P. A., WALTJ A., HALLER H. L. (1927) - The configurational relationship of dextro-methylethylcarbinol to dextro-lactic acid. *J. Biol. Chem.*, **71**, 465-469.
- MARCKWALD W., MCKENZIE A. (1901) - Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. *Ber.*, **34**, 485-491.
- MENICAGLI R. (1967) - Preparazione e purezza ottica di alcune α -olefine otticamente attive contenenti un gruppo fenilico. *Tesi di laurea*. Pisa.
- MISLOW K., BRENNER J. (1953) - Stereospecificity of the Bayer-Villiger rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2318-2322.
- OSSORIO R. P., ANGOSO M. (1958) - 1,3-difenil-3-alkilpropenos opticamente activos. *Anales. real. soc. espan. fis. y quim.*, **54b**, 505-512.
- PETERS M. H., FEIGL D. M., MOSHER H. S. (1968) - Absolute configuration of substituted trifluoromethylcarbinols. *J. Org. Chem.*, **33**, 4245-4250.

- PINO P., LARDICCI L., CENTONI L. (1961) - Sintesi e determinazione della purezza ottica del (—)(S)-4-metil-1-esene. *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 428-440.
- ROSSI R., PINO P. (1968 c) - Relazione fra configurazione assoluta e segno del potere rotatorio nell'acido 2,3-dimetilpentanoico. *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 398-412.
- ROSSI R., BENEDETTI E. (1966) - Su alcuni dieni alifatici coniugati, otticamente attivi, contenenti un gruppo *sec.*butilico. *Gazz. Chim. Ital.*, **96**, 484-496.
- ROSSI R., DIVERSI P., INGROSSO G. (1968 a) - On the relationship between the optical rotatory power and the optical purity of (+)(R)-methyl-succinic acid. *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 1391-1399.
- ROSSI R., INGROSSO G. (1968 b) - Preparazione e determinazione della relazione fra valore del potere rotatorio e purezza ottica di ammine alifatiche secondarie e terziarie insature. *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 866-883.
- SALVADORI P., LARDICCI L. (1964) - Relazione tra potere rotatorio e purezza ottica in alcuni eteri saturi ed insaturi otticamente attivi contenenti un gruppo *sec.*butilico terminale. *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 1205-1220.
- TERRY T. D., KEPNER R. E., WEBB A. D. (1960) - Binary systems containing isoamyl alcohol or active amyl alcohol. *J. Eng. Chem. Data*, **5**, 403-412.
- WEIDMANN R., HOREAU A. (1967) - 21. Application du dédoublement partiel en phase homogène. VI. Détermination de la configuration absolue des constituants dextrogyre ou lévogyre d'un alcool racémique (ou d'une amine racémique). *Bull. Soc. Chim. France*, 117-124.

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