

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.
1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

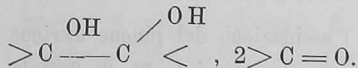
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 3 agosto 1902.

Chimica. — *Ossidazione con acetato mercurico* ⁽¹⁾. Nota preliminare del Corrispondente L. BALBIANO e di V. PAOLINI.

In una Nota pubblicata nella Chem. Zeit. ⁽²⁾ noi abbiamo descritto una nuova reazione atta a scoprire piccole quantità di olefine negli eteri di petrolio: questa reazione ci fu suggerita dai composti che le olefine fanno coi sali mercurici, composti principalmente studiati da G. Denigés ⁽³⁾ e da H. A. Hofmann ⁽⁴⁾, e trovammo nell'acetato mercurico il reagente adatto al nostro scopo.

L'acetato mercurico, sotto l'influenza dell'olefina, si riduce ad acetato mercurioso insolubile e nello stesso tempo l'anione $-C_2H_3O_2$ tende a costituire coll'acqua la molecola dell'acido acetico $C_2H_4O_3$ e quindi isola l'anione $-OH$ od ossigeno, i quali reagendo sul doppio legame dell'olefina, $>C=C<$ si fissano ed idratano od ossidano i due atomi di carbonio



Siccome l'acetato mercurioso è quasi insolubile nell'acqua, la reazione ha un grado notevole di sensibilità, tanto che potemmo scoprire 1 p. di ami-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica dell'Università di Roma.

⁽²⁾ 1901, pag. 932.

⁽³⁾ Bull. Soc. ch. Paris 1898, Ser. 3^a, pag. 19, pag. 494.

⁽⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1900, 33, 1353.

lene sciolto in 1000 p. di paraffine liquide o di benzolo. Nel caso speciale del trimetiletilene $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ ottenemmo aldeide acetica ed acetone e, dai prodotti di ossidazione, potemmo dedurre che l'olefina riscontrata in un petrolio americano era 1-etil-2-dimetiletilene $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. I nuclei aromatici, benzolo, naftalina, antracene, come i nuclei completamente idrogenati, i nafteni, non reagiscono coll'acetato mercurico, il che dimostra che per esplicare la sua azione ossidante a freddo esso ha bisogno di un così detto « legame etilenico » a cui addizionarsi e dare la combinazione labile che poi si sdoppia in acetato mercurioso ed anione acetico, il quale anione scinde l'acqua in OH od ossigeno.

Già alcuni anni fa I. Tafel⁽¹⁾ adoperò l'acetato mercurico come ossidante, ma in condizioni differenti dalle nostre. Egli riscaldò in tubi chiusi soluzioni acquose di acetati metallici facilmente idrolizzabili e che danno ossidi facilmente decomponibili coll'azione del calore, come gli acetati di argento e di mercurio, e poté così ridurre la piperidina a piridina, la conina a conirina e la tetraidrochinolina a chinolina. Il nostro nuovo modo di ossidazione è specialmente caratterizzato dal fatto importante che si compie lentamente alla temperatura ordinaria e quindi può dare un aiuto prezioso nelle ricerche delicate di *abbau* delle molecole complesse senza che presumibilmente avvengano trasposizioni molecolari. Con questo scopo, e nell'intento anche di generalizzare la reazione da noi scoperta, ci ponemmo un programma di ricerca; di sperimentare sopra composti ciclici non completamente idrogenati, cioè intermedi fra gli aromatici e i nafteni, ed a ciò servono i terpeni, e secondariamente vedere come si comportassero le catene laterali dei nuclei aromatici quando contengono legame etilenico. In questa Nota riferiamo sommariamente le esperienze fatte ed i risultati ottenuti, quantunque il nostro programma non sia ancora completato, anzi può dirsi appena iniziato.

S-Pinene.

Tra i terpeni abbiamo scelto il S-pinene; il campione adoperato aveva $D_{15}^{15^\circ} = 0,856$, bolliva a $155^\circ\text{-}156^\circ$ ed il potere rotatorio specifico a 15° era $[\alpha]_D = -40^\circ,71$.

Esperienze preliminari dimostrano che l'ossidazione del pinene avviene completamente quando si adoperi per 1 p. m. di esso 3 p. m. di acetato mercurico; perciò gr. 50 di S-pinene vennero agitati a temperatura ordinaria con gr. 349 di acetato mercurico sciolti in 1400 cm^3 di acqua. La reazione s'inizia subito con deposito di laminette bianche di acetato mercurioso, senza che nella massa si noti un aumento sensibile di temperatura. Si lascia completare la reazione agitando di tanto in tanto ed al terzo giorno i cristalli

⁽¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1892, T. 25, 1619.

di acetato mercurioso assumono una tinta grigiastra per mercurio che si isola. Dopo 7 od 8 giorni di reazione si filtra ed il filtrato colorato in giallo chiaro e che odora fortemente di acido acetico, non dà più pinene alla distillazione in corrente di vapore, si concentra a fuoco diretto a piccolo volume. Si filtra dalle sostanze resinose ed un po' di mercurio che si separa nella concentrazione e si estrae ripetutamente con etere. L'etere lascia alla distillazione un liquido oleoso, da cui viene eliminato l'acido acetico colla distillazione a bagno-maria a pressione ridotta. Il residuo oleoso sottoposto alla distillazione nel vuoto, distilla per la massima parte a 145° alla pressione di 5 mm.

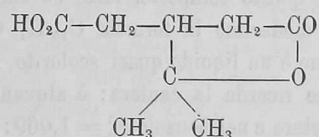
Ripetute analisi di questo composto, fatte cu campioni di diverse preparazioni, assegnano al medesimo la formola $C_{10}H_{16}O_2$.

Il nuovo diossipinene è un liquido quasi scolorito, sciropposo, di un odore aggradevole piccante, che ricorda la canfora: è alquanto solubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere e nel benzolo $d_4^{20} = 1,069$: bolle inalterato a 145° alla pressione di 5 mm., a 170°-171° alla pressione di 20 mm. La determinazione crioscopica della soluzione benzolica porta al peso molecolare 174, mentre il calcolato per $C_{10}H_{16}O_2$ è 168. La soluzione benzolica al 10 % è otticamente inattiva. La rendita è all'incirca il 70 % del pinene adoperato.

Questa sostanza è un cheto-alcool, perchè colla idrossilamina dà un'ossima cristallizzata in belle laminette splendenti, solubili nell'alcool, e fondenti a 138°5; colla semicarbazide dà un semicarbazone cristallizzato in begli aghi bianchi raggruppati, fusibili a 180°. La funzione alcoolica della sostanza è dimostrata dal composto di addizione che dà coll'isocianato di fenile: questo composto cristallizza in prismi aciculari riuniti a rosetta, fusibili a 125°. Inoltre il composto $C_{10}H_{16}O_2$ contiene ancora un legame etilenico, perchè assorbe 2 atomi di bromo, dando un sciroppo facilmente decomponibile con resinificazione. Anche l'ossima assorbe 2 atomi di bromo e dà una resina vischiosa. La questione importante da risolvere era se il CO del nuovo composto fosse un carbonilo aldeidico o chetonico e le seguenti esperienze dimostrano che la sostanza è un chetone. 1° Non colora la fucsina decolorata con acido solforoso. 2° Non si ossida col nero di platino all'aria atmosferica e dopo un contatto prolungato, quattro settimane, si riottiene la sostanza inalterata. 3° Non si ossida coll'ossido di argento umido, anche se il contatto è durato quattro settimane, e si ottiene dopo questo tempo tutta la sostanza inalterata. 4° Non riduce il liquido di Fehling e riduce solo con prolungata ebollizione la soluzione alcalina di argento. 5° Il prof. A. Angeli mi comunica gentilmente che avendo sottoposto la sostanza all'azione del nitroidrossilaminato di sodio, non ebbe formazione di acidi idrossamici come fanno in generale le aldeidi (1).

(1) Rend. Acc. Lincei, serie V, vol. X, pag. 164.

All'ossidazione permanganica in soluzione acida il composto $C_{10}H_{16}O_2$ dà il 40 % di un acido $C_8H_{12}O_4$, inoltre acetone e gran quantità di resine. L'acido $C_8H_{12}O_4$ cristallizza dall'acqua calda in aghi prismatici, trasparenti, che asciugati all'aria fondono a $68^\circ-69^\circ$ e disseccati nel vuoto sull'acido solforico fondono a 89° . Il sale di calcio $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$ è anidro; cristallizza in piccoli aghetti solubilissimi in acqua. Questo sale dimostra che il composto è un acido lattonico, e difatti bollito con un eccesso di acqua di barite dà il sale baritico dell'ossidicarboacido $C_8H_{12}O_5Ba, 2H_2O$. I caratteri dell'acido., dei suoi sali, e del sale baritico anzidetto, dimostrano che esso non è altro che l'acido terpenilico:



Ci proponiamo di studiare i prodotti di idrogenazione di questo cheto alcool e le proprietà del glicole $C_{10}H_{16}(OH)_2$ che speriamo di ottenere, ci permetteranno di decifrarne la costituzione.

Anetolo.

Il dottor A. Nardacci istituì una serie di esperienze sull'azione dell'acetato mercurico sull'anetolo. Adoperando 1 p. m. di anetolo per 1 p. m. di acetato, la reazione s'inizia subito e si ha deposito di acetato mercurioso, che poco a poco in dieci a dodici giorni diventa grigio per mercurio che si separa.

Il prodotto principale della reazione è un glicole $CH_3O.C_6H_4-C_3H_5(OH)_2$ cristallizzato in aghi raggruppati a mamelloni, fusibile a 98° . Il derivato diacetilico $CH_3O-C_6H_4-C_3H_5(OC_2H_3O)_2$ è un liquido sciropposo che distilla a 210° alla pressione di 41 mm. L'ossidazione del nuovo glicole col misto cromatico dà acido anisico.

Safrolo.

Il dottor E. Luzzi studiò di confronto l'azione dell'acetato mercurico sul safrolo e sull'isosafrolo; questo studio presenta un interesse speciale perchè si mettono in reazione i due gruppi C_3H_5 di struttura differente, l'allile $-CH_2-CH=CH_2$ ed il propenile $-CH=CH-CH_3$. Una differenza interessantissima si verifica subito nel comportamento coll'acetato mercurico; mentre l'isosafrolo che contiene il propenile come l'anetolo dà acetato mercurioso, il safrolo che contiene l'allile non dà acetato mercurioso:

questa potrà essere una reazione qualitativa facile e sensibile per differenziare i due radicali.

L'isosafrolo si ossida coll'acetato mercurico e finora il dottor Luzzi non è ancora riuscito ad ottenere puro il glicole corrispondente, che secondo tutte le apparenze dev'essere identico al composto ottenuto dalla signorina Bruschmakin (1) nel laboratorio del prof. G. Wagner.

Il safrolo agitato con soluzione satura di acetato di mercurio si rappiglia in una massa densa sciropposa ed il liquido sovrastante rimane perfettamente limpido. Se il contatto fra le due sostanze dura quattro mesi alla temperatura ordinaria si riesce a separare un composto mercurico al quale l'analisi assegna la composizione rappresentata dalla formola CH_2O_2
 $\text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{Hg} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$; questo composto cristallizza in croste bianche insolubili nell'acqua e nell'etere, solubili nell'alcool. La soluzione alcoolica coll'aggiunta di etere precipita il composto e su questa proprietà è basato il modo di isolarlo e di depurarlo.

Se invece il contatto fra le due sostanze dura da 8 a 10 giorni, si ottiene un composto mercurico che ha la stessa composizione del precedente, ma che si presenta sotto forma di un sciroppo denso, colorato in giallognolo un po' solubile nell'acqua, solubile nell'alcool, insolubile nell'etere. Tutti e due questi composti idrolizzati con acidi ridanno il safrolo. L'isomeria fra i due prodotti può dipendere dalla posizione reciproca dell'ossidrile e del residuo dell'acetato mercurico, oppure da polimeria; ulteriori ricerche di determinazione del peso molecolare risolveranno la questione.

Anche fra i terpeni abbiamo riscontrato un fatto analogo a quello che si verifica pel safrolo.

Il canfene, un prodotto commerciale fornito dalla casa Schimmel di Lipsia e che distillava fra 155°-156°, non dà riduzione di acetato mercurioso ma invece un composto mercurico cristallino di composizione più complessa.

Estenderemo nel prossimo anno accademico le nostre ricerche al caviolo isomero allilico dell'anelolo, all'eugenolo ed isoeugenolo, apiolo ed isopiolo, come pure a diversi altri terpeni.

(1) Berl. Ber. T. 24, pag. 3490.