

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

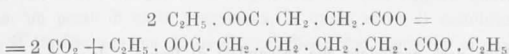
1903

Chimica organica. — *Sintesi elettrolitica dell'acido glutarico* (1). Nota di L. VANZETTI ed A. COPPADORO, presentata dal Socio G. KOERNER.

Nel corso di alcune ricerche, che presentemente ci occupano e che in seguito verranno pubblicate, avendo avuto occasione di preparare acido adipico col metodo elettrolitico e d'altra parte occorrendoci quantità rilevanti di acido glutarico, abbiamo tentato di applicare il metodo stesso per ottenere quest'ultimo.

Gli acidi bibasici della serie dell'acido ossalico, a numero pari di atomi di carbonio, a cominciare dal succinico, si possono preparare elettroliticamente seguendo le indicazioni di Crum Brown e Walker (2); si fa l'elettrolisi del sale monopotassico dell'etere monoetilico di un acido della serie stessa (escluso l'ossalico) e, profittando del fatto che il residuo alcoolico del gruppo eterico rende elettroliticamente inattivo il carbossile cui si trova fissato, si ottiene l'etere dietilico di un omologo a catena normale, in cui il numero dei CH₂ intermedi è raddoppiato. Questo metodo di preparazione si è applicato con successo per ottenere l'acido adipico puro e come tale è ancor oggi preferito, perchè elude la necessità di procedere ad una separazione, talora lunga e difficile, dai prodotti secondari che contemporaneamente si formano seguendo altre vie di preparazione. Si elettrolizza una soluzione acquosa concentrata di succinato etil-potassico C₂H₅. OOC. CH₂. CH₂. COOK:

in questa soluzione si formano gli ioni K⁺ e C₂H₅. OOC. CH₂. CH₂. COO⁻; quest'ultimo al passaggio della corrente migra all'anodo, dove avviene la reazione:



si ha dunque formazione dell'etere dietilico dell'acido adipico. Analogamente si possono ottenere tutti gli omologhi di questa serie a numero pari di atomi di carbonio, come i due citati autori dimostrarono (3). Ulteriori ricerche di W. v. Miller e J. Hofer (4) determinarono meglio le condizioni per ottenere il miglior rendimento e dimostrarono inoltre che, applicando una re-

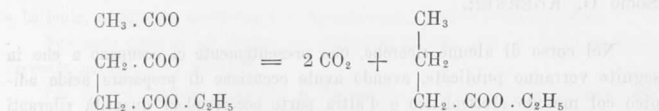
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore d'agricoltura di Milano.

(2) Liebig's Ann. 261, pag. 107, 1891.

(3) Liebig's Ann. l. c. e 274, pag. 41, 1893; v. anche G. Komppa, Centr. Bl. 70, II.

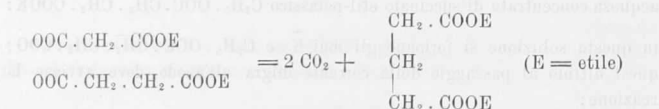
(4) Berl. Ber. 27, pag. 461 1894; e 28, pag. 2427, 1895.

zione analoga, si possono ottenere anche acidi monocarbonici della serie grassa, coll'elettrolisi di soluzioni contenenti un sale alcalino di un acido monocarbonico ed un sale alcalino dell'estere monoalchilico di un acido bicarbonico; così, per esempio, dalla elettrolisi di una soluzione di acetato potassico e succinato etilpotassico, si può avere l'etere etilico dell'acido butirrico:



Ciò dimostra la possibilità di ottenere nuovi acidi da soluzioni contenenti un miscuglio di sali alcalini. Questo metodo di preparazione generale da essi applicato anche in altri casi (introduzione di iodio, di gruppi nitro, formazione di chetoni, dichetoni ecc.) (1) e usato da diversi altri autori (2), fu da noi adoperato per ottenere elettroliticamente l'acido glutarico; non già perchè si credesse di poter sostituire con vantaggio questo metodo a quello sintetico di preparazione in cui si parte dall'alcool allilico (3), ma piuttosto per verificare l'andamento della reazione elettrolitica, quando nella soluzione si trovino al polo positivo, di fronte l'uno all'altro, residui differenti.

La reazione tra gli anioni che dà luogo alla formazione del glutarato dietilico, qualora si sottoponga alla elettrolisi una soluzione concentrata di malonato e succinato etil-potassico, è dunque la seguente.



Si poteva però prevedere che trovandosi di fronte i due anioni suindicati, avrebbero dovuto formarsi tre prodotti differenti e cioè: succinato, adipinato e glutarato dietilico, a seconda che, dopo avvenuta la scarica e la separazione di CO₂, si fossero uniti a loro resti di nome eguale, o di nome diverso.

L'esperienza dimostra che la reazione va appunto in questo senso.

(1) H. Hofer, Liebig's Ann. 33, pag. 650, 1900.

(2) J. Walker e W. Cornack, Centr. Bl. 71, I, 770, 1900; Walker e Henderson, Journ. chem. Soc. 69, 337; 69, 748; v. Jahresber. Elektrochemie III, pag. 294, 1897.

(3) Markownikow, Liebig's Ann. 182, 341; Reboul, Ann. d. Chim. [5], 14, 501.

Parte sperimentale.

Il malonato etil-potassico fu preparato secondo il metodo proposto da Freund (1), col quale si ottiene facilmente allo stato di assoluta purezza (una determinazione di potassio sopra un campione, due volte cristallizzato, servì di controllo). Il succinato etil-potassico fu preparato invece come suggeriscono Brown e Walker (2); con questo metodo lo si ottiene solamente in soluzione acquosa, misto a poco succinato bipotassico. Ma poichè la presenza di quest'ultimo sale non ha alcuna influenza sull'andamento dell'elettrolisi, tale modo di preparazione è sufficiente allo scopo.

Della soluzione però deve esser nota la concentrazione in etere-sale e questa si determina, pesando una certa quantità della soluzione stessa — da cui si è previamente estratto con etere il succinato bietilico eventualmente non saponificato — aggiungendo un eccesso di soluzione di KOH a titolo noto e facendo bollire in modo da trasformare tutto l'etere-sale in sale bipotassico. Si titola con un acido l'eccesso di potassa adoperata e si ha così la quantità di KOH che è stata necessaria per la saponificazione completa dell'etere-sale e poichè per una molecola di quest'ultimo è necessaria una molecola di idrato alcalino, se ne deduce tosto la concentrazione della soluzione.

L'elettrolisi fu fatta secondo quanto Miller e Hofer consigliano per la preparazione dell'etere adipico (3), in un apparecchio analogo a quello da essi descritto in una precedente Memoria (4), ma più semplice e di facilissima costruzione. Esso è costituito da due matracini di vetro a pareti piuttosto grosse, della capacità di 60 cc., ognuno dei quali ha un'apertura laterale smerigliata in modo che possano combaciare perfettamente l'uno sull'altro.

Si fa aderire fra queste due aperture, con una leggera guarnizione di gomma, un pezzo di carta pergamena, la quale serve di membrana per dividere il liquido anodico da quello catodico; una morsetta speciale metallica serve a tenere insieme i due matracini.

Per la bocca di essi si introducono gli elettrodi: un filo grosso di platino avvolto a spirale serve per anodo, ed una lamina pure di platino per catodo. Intorno all'anodo si versa la soluzione mista di etere-sale malonico e succinico, presi in quantità equimolecolari, ed avente una concentrazione

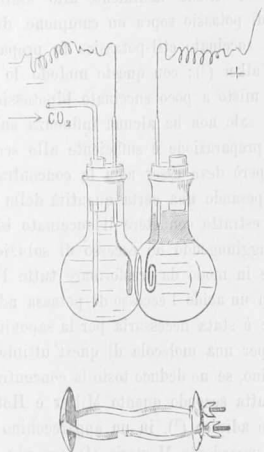
(1) Berl. Ber. 17, pag. 780, 1884.

(2) Liebig's Ann. 261, pag. 117, 1891; v. anche Miller e Hofer, Berl. Ber. 28 pag. 2431, 1895.

(3) Loco citato.

(4) Berl. Ber. 27, 1894, pag. 461.

tale che per una parte di acqua vi sia una parte, od una e mezza di etere-sale; intorno al catodo si fa arrivare una soluzione di carbonato potassico al 30 % (concentrazione a cui risponde la massima conducibilità); in questa, durante l'elettrolisi, si fa passare una corrente lenta di anidride carbonica,



la quale ha lo scopo di ripristinare il carbonato alcalino, decomposto dalla corrente elettrica, per la migrazione dei resti CO_2 , che si portano all'anodo,

dove si uniscono agli ioni K^+ formatisi per la decomposizione dell'etere-sale, dando luogo a formazione di carbonato potassico.

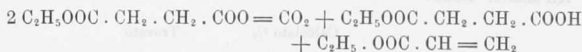
L'apparecchio veniva immerso in un bagno d'acqua fredda corrente, per impedire un soverchio riscaldamento della soluzione, il quale andrebbe a scapito del rendimento.

La tensione da noi costantemente usata fu di 10 volt, mentre l'intensità variava da 3 a 5 Amp. e la temperatura si manteneva, nel liquido reagente, vicino ai 30° . Mano a mano che si separava nella parte superiore della soluzione lo strato oleoso di etere, esso veniva tolto per aspirazione con una pipetta e veniva sostituito con una corrispondente quantità di soluzione; in questo modo l'operazione procede ininterrotta e si può calcolare che 100 gr. di miscuglio di etere-sale malonico e succinico, venivano decomposti in 9 ore dando 50 gr. di olio.

Evidentemente quest'ultimo è nella massima parte un miscuglio dei tre eteri; succinico, glutarico, adipico; esso inoltre contiene delle tracce di un

altro etere, che da alcune proprietà sembra quello di un acido non saturo, e che si forma anche nell'elettrolisi del solo succinato etil-potassico, allorché si prepara l'etere adipico (1). Esso si elimina riscaldando la massa sopra 100°; ma data la piccolissima quantità in cui si forma, non ci fu possibile identificarlo. La formazione di questo etere non saturo non stupisce punto se si pensa che nell'elettrolisi dei sali alcalini degli acidi organici ha luogo quasi sempre formazione di composti non saturi (2). L'analogia completa la troviamo nell'elettrolisi degli eteri-sali degli acidi malonici e succinici ramificati (3), in cui si formano in quantità notevoli, così da poter essere identificati, eteri acrilici, crotonici, ecc.

Nel nostro caso la reazione per cui dall'etere-sale succinico avrebbe luogo la formazione di etere etilico dell'acido acrilico, potrebbe essere la seguente:



Il composto malonico non potrebbe dare eteri non saturi, quindi l'etere non saturo formatosi sarebbe quello che si ottiene anche nella preparazione dell'etere adipico.

La separazione dei tre eteri succinico, glutarico, adipico, fu da noi tentata distillandoli sia a pressione ridotta che a pressione ordinaria, ma non vi si riesce completamente, data la troppo grande vicinanza dei loro punti di ebollizione.

Noi operammo nel modo seguente: l'olio che si ottiene nell'elettrolisi viene distillato a pressione ordinaria; le prime gocce dall'odore pungente caratteristico passano verso i 100° e sono costituite probabilmente da acrilato etilico (il quale bolle a 101-2°); fra 200° e 220° passa una buona porzione con punto di ebollizione costante per parecchio tempo a 215° (l'etere succinico bolle a 217, 7°); si raccoglie poi la porzione che bolle fra 220° e 240° (l'etere glutarico bolle a 236,5-237°); fra 240° e 250° si raccoglie il resto (l'etere adipico bolle a 245°), fino a che la porzione, che ancora si trova nel palloncino, accenna a decomporsi.

La prima delle tre porzioni così ottenute dovrebbe contenere la maggior parte dell'etere succinico, la seconda quella dell'etere glutarico e la terza quella dell'adipico.

(1) Brown e Walker, Ann. 261, pag. 117, 1891.

(2) Jahn, Wied. Ann. 37, 408, 180; I. Hamonet, Compt. Ren. 123, pag. 252, 1896; I. Petersen, Zeit. für phys. Ch. 33, 1900 pag. 99, 295, 698. La interessantissima Memoria di quest'ultimo cerca di chiarire tutto il complesso di reazioni che avvengono in queste elettrolisi.

(3) Brown e Walker, Liebig's Ann. 274, 1893, pag. 55 e segg.

Vennero queste tre e la porzione rimasta indistillata, e che dovrebbe contenere tutto etere adipico in parte decomposto, saponificate separatamente con acido cloridrico concentrato, e portate poi tutte a secco a bagno maria; in questo modo si hanno gli acidi liberi. La loro separazione non è molto facile, e per raggiungerla seguimmo in parte il metodo proposto da L. Bouveault (1). Le due prime porzioni trattate a caldo con benzolo lasciarono insolubile l'acido succinico, che ricristallizzato dall'acqua fondeva a 182-3° n. c. (p. f. 185°); la parte che si depositò per il raffreddamento della soluzione benzolica, venne trattata a più riprese con etere anidro freddo, in modo che rimane insolubile una piccola porzione fondente, dopo cristallizzazione dall'acqua a 149-150° n. c., cioè costituita da acido adipico (p. f. 153°).

Le soluzioni eterree evaporate lasciano un acido, che ricristallizzato dall'acqua fonde a 97,5°; è acido glutarico.

All'analisi diede:

	Calcolato %	Trovato
C	45,45	45,48
H	6,14	6,06

Gli altri caratteri fisici e chimici non lasciano alcun dubbio sulla natura dell'acido ottenuto.

La terza porzione, non contenendo più acido succinico, fu trattata con poca acqua e filtrata alla pompa: la parte insolubile fondeva a 147-149°: acido adipico. Il residuo dell'evaporazione della soluzione acquosa fu cristallizzato dal benzolo, e avendo ottenuto un punto di fusione 85-115°, fu purificato come sopra mediante trattamento con etere freddo, e si ottenne nuovo acido glutarico. La parte di eteri rimasta indistillata diede acido adipico meno puro.

In tal modo da 100 gr. di miscuglio di etere-sale malonico e succinico si ottennero circa 50 gr. di olio (cioè miscuglio di eteri); e da questo circa 8 gr. di acido glutarico, il quale corrisponderebbe al 25 % circa della quantità che si avrebbe se l'etere ottenuto nella elettrolisi fosse tutto glutarico. Il rimanente è costituito quasi completamente da succinato ed adipinato dietilico.

Questo metodo di preparazione elettrolitica potrà avere dei vantaggi sugli altri, quando insieme all'acido glutarico si voglia preparare anche l'adipico.

D'altra parte resta sempre la possibilità che — mutate convenientemente le condizioni in cui si svolge l'operazione — si possa far variare in un senso o nell'altro l'andamento della reazione, aumentando forse il rendimento in acido glutarico.

(1) Bull. Soc. Chim. 19, 1898, pag. 562.

Era nostra intenzione di tentare collo stesso metodo la sintesi degli acidi bicarbossilici, a numero impari di atomi di carbonio, superiori (pimelico, azelaico ecc.) alcuni dei quali sono difficilmente accessibili, o mancano di un mezzo pratico di preparazione.

Ci riserviamo di farlo tra breve anche per aver occasione di studiare le reazioni più complesse che avvengono in seno ai liquidi sottoposti alla elettrolisi.

V. C.