

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



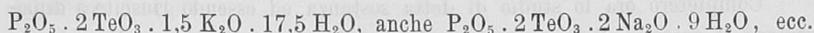
ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

elettrochimica, come le opere di analisi elettrolitica si riducano finora ad essere una raccolta di ricette empiriche.

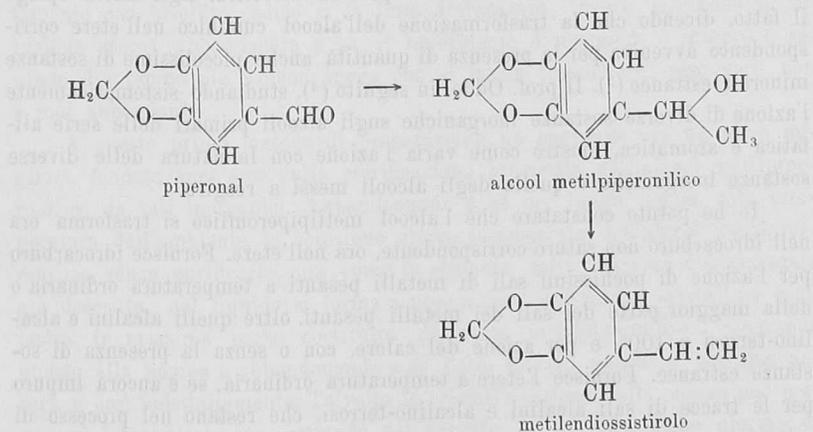
Secondo Weinland e Prause⁽¹⁾ l'acido tellurico si unisce coi fosfati, iodati, arseniati di sodio e di K per dare dei composti doppi, cristallizzati della forma per es.:



Non è improbabile che qualche cosa di simile avvenga fra l'acido telluroso ed il pirofosfato di Na, e che nella loro soluzione si determini la formazione di un ione complesso, o una reazione chimica locale, mediante cui il tellurio può venire separato allo stato metallico compatto.

Chimica. — *Sull'etere metilpiperonilico*⁽²⁾. Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ⁽³⁾.

Studiando la reazione fra aldeide piperonilica e iodometilato di magnesio⁽⁴⁾, intorno alla quale si avevano notizie incomplete e non concordi⁽⁵⁾, ebbi occasione di descrivere, oltre il prodotto immediato di essa reazione, che è l'alcool metilpiperonilico, l'idrocarburo non saturo — il piperoniletilene o metilendiossistirolo — che da esso facilmente deriva per disidratazione.



nonchè un polimero e altri derivati dell'idrocarburo stesso. Ottenni anche una

(¹) *Rerichte chem. Gesell.* 23-1015-1690 e *Zeits. f. anorg. chr.* 28-45-1901.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

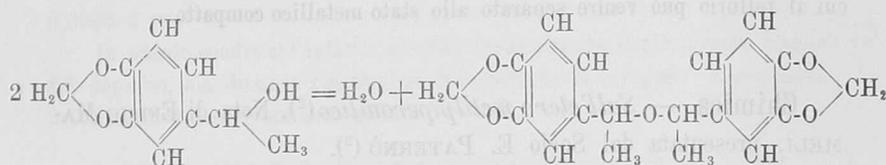
(³) Presentata nella seduta del 4 giugno 1904.

(⁴) *Gazz. chim. ital.*, 34, I.

(⁵) *Bull. Soc. chim.*, 25, 275; *Annal. de Phys. et de Chim.*, 24, 477. Maggio 1904.

sostanza p. f. 111°, di cui diedi il metodo di preparazione e i risultati analitici. Il punto di fusione di questa sostanza coincide con quello trovato da Béhal⁽¹⁾, per un corpo, a cui egli attribuì la formula di etere-ossido, e di cui non diede nè subito, nè in seguito, alcun dettaglio di preparazione o di proprietà.

Completarò ora lo studio di detta sostanza ed essendo riuscito a dimostrare il processo di formazione, darò un nuovo e migliore procedimento per prepararla. Le proprietà e il comportamento chimico di essa permettono di stabilire che è veramente l'etere dell'alcool metilpiperonilico:



Difatti ho osservato che si ottiene per lenta e spontanea eterificazione di tale alcool in presenza di sostanze inorganiche, fatto analogo a quello già riscontrato dal prof. Fileti⁽²⁾, per l'etere cuminico, che egli ottenne trattando con bisolfito sodico la porzione distillata a vapor d'acqua del prodotto della reazione tra aldeide cuminica e potassa alcoolica. Egli allora spiegò il fatto, dicendo che la trasformazione dell'alcool cuminico nell'etere corrispondente avveniva per la presenza di quantità anche piccolissime di sostanze minerali estranee⁽³⁾. Il prof. Oddo, in seguito⁽⁴⁾, studiando sistematicamente l'azione di diverse sostanze inorganiche sugli alcoli primari delle serie alifatica e aromatica, mostrò come varia l'azione con la natura delle diverse sostanze inorganiche e quella degli alcoli messi a reagire.

Io ho potuto constatare che l'alcool metilpiperonilico si trasforma ora nell'idrocarburo non saturo corrispondente, ora nell'etere. Fornisce idrocarburo per l'azione di pochissimi sali di metalli pesanti a temperatura ordinaria o della maggior parte dei sali dei metalli pesanti, oltre quelli alcalini e alcalino-terrosi a 100°, e per azione del calore, con o senza la presenza di sostanze estranee. Fornisce l'etere a temperatura ordinaria, se è ancora impuro per le tracce di sali alcalini e alcalino-terrosi, che restano nel processo di estrazione.

È interessante osservare che la formazione dell'etere metilpiperonilico in queste condizioni, ci presenta il primo esempio di eterificazione di un

(1) Bull. Soc. chim., 25, 275.

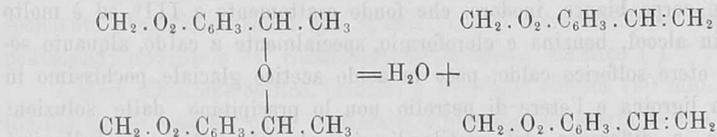
(2) Gazz. chim. ital., 14, 496.

(3) Loc. cit., 497.

(4) Gazz. chim. ital., 31, I, 285.

alcool secondario per mezzo di sostanze inorganiche e di preparazione indiretta di un etere aromatico per mezzo della reazione di Grignard (1).

Che il corpo ottenuto sia veramente un etere risulta dal fatto che mentre dà reazione negativa con i reagenti capaci di combinarsi con l'ossigeno ossidrilico o carbonilico, si scinde nettamente, per l'azione del calore, in piperoniletilene e acqua:



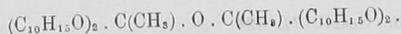
Del meccanismo di questo processo di decomposizione dell'etere parlerò più avanti.

Parte sperimentale.

Preparazione dell'etere. — Nella Nota precedente (2), ho descritto come si ottiene l'etere metilpiperonilico dal trattamento con bisolfito sodico della soluzione eterea primitiva, proveniente dalla reazione fra piperonal e iodometilato di magnesio. Aggiungerò ora che non si ricava affatto etere se il trattamento con bisolfito sodico si fa immediatamente; invece lasciando la soluzione eterea abbandonata a sè, il rendimento è maggiore o minore a seconda del tempo più o meno lungo che si lascia trascorrere; esso però non è mai abbondante.

A questo primo metodo di preparazione, ne aggiungo ora un altro migliore, fondato anch'esso sulla eterificazione provocata nell'alcool metilpiperonilico da sali inorganici. Abbandonando a sè per lungo tempo, alla temperatura dell'ambiente, la soluzione eterea concentrata dell'alcool metilpiperonilico, senza purificarla, cioè come fu ottenuta dalla reazione fondamentale già descritta, nel liquido si forma a poco a poco una massa cristallina giallastra, in massima parte costituita da etere metilpiperonilico. Separando questo alla pompa e abbandonando a sè l'olio filtrato, questo si eterifica ancora e così indefinitamente. Talvolta la cristallizzazione della massa può provocarsi istantaneamente, gettando dei pezzetti di un sale, come cloruro di

(1) Un secondo esempio, non bene accertato, sarebbe quello recentemente indicato da Malmgren (Ber. deut. chem. Gesell., 36, 3635), che, dalle acque madri del metildicanforilcarbinol, ottenne un prodotto cristallino, cui attribuì la formula di un etere:



(2) Loc. cit.

calcio, in una soluzione eterea concentrata dell'alcool, non ancora purificata e rimasta abbandonata a sè per parecchi giorni.

L'etere così ottenuto si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'alcool o dalla benzina.

Proprietà. — Senza ripetere i dati analitici e la determinazione del peso molecolare, che ho già pubblicato (1) e che ho confermato con nuove analisi, dirò delle proprietà dell'etere metilpiperonilico in generale.

È un corpo bianco, inodoro, che fonde esattamente a 111°, ed è molto solubile in alcool, benzina e cloroformio, specialmente a caldo, alquanto solubile in etere solforico caldo, poco in acido acetico glaciale, pochissimo in acqua. La ligroina e l'etere di petrolio non lo precipitano dalle soluzioni benzeniche, a differenza del metilendiossistirolo. Cristallizza in bellissimi prismi rettangolari, lucenti, riuniti a gruppi, lunghi talvolta anche due centimetri e larghi cinque millimetri.

Comportamento chimico. — È insolubile negli idrati, nei carbonati e nei bisolfiti alcalini. Non decolora la soluzione cloroformica di bromo. Non si combina con la fenilidrazina, nè con l'idrossilamina, nè col cloruro di benzoile. Non riduce la soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, riduce pochissimo il liquore di Fehling.

Con acido solforico, a freddo, dà una vivace colorazione rossa e dopo qualche tempo si separano dei fiocchi violetti. A caldo, lo stesso acido lo decompone, trasformandolo in una sostanza nera, amorfa, solubile negli idrati e nei carbonati alcalini, ma che non si lascia purificare da nessun solvente.

Con acido nitrico concentrato, reagisce facilmente, sia alla temperatura ordinaria, sia a 0° e si ottengono così vari nitroderivati facilmente cristallizzabili, dei quali ho potuto finora isolarne due: uno con p. f. = 100° e l'altro con p. f. = 192°. Le analisi fatte mi hanno dimostrato che così, come si ottengono direttamente, son costituiti da miscele di vari nitroderivati, come avviene ordinariamente nella nitratura del piperonal e dei suoi derivati (2). Questa reazione, date anche le incerte conoscenze sulla nitratura degli eteri aromatici a radicali eguali (3), richiede per stabilire risultati sicuri, un maggior studio e su di essa, come sui nitroderivati del piperonal in generale; mi riservo perciò di continuare le ricerche.

Tentativi eseguiti allo scopo di decomporre l'etere in questione con ossicloruro di fosforo e con acido bromidrico in tubi chiusi a 110°, non mi hanno fornito prodotti cristallizzabili.

Processo di decomposizione per mezzo di calore. — Era interessante studiare il processo di decomposizione dell'etere metilpiperonilico per mezzo del calore, allo scopo di fissarne la sua costituzione.

(1) Loc. cit.

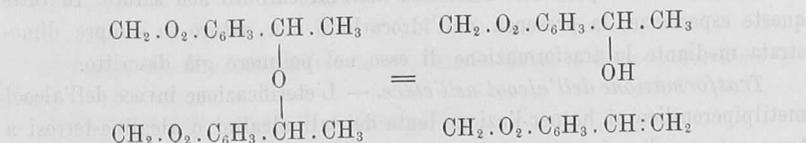
(2) Ber. deut. chem. Gesell. 24, 624.

(3) Gazz. chim. ital. 18, 241.

È noto che gli eteri degli alcoli primari in generale, per azione del calore, si decompongono in aldeide e idrocarburo saturo. Oltre questo processo di decomposizione, la letteratura ci offre esempi molto più rari di eteri, che si scindono in alcoli e idrocarburi non saturi. Così, l'etere del metilisopropilcarbinol a 200° si decompone in metilisopropilcarbinol e amilene ordinario (1), gli eteri metil-, etil- e isobutilfenilici, gli eteri etilici del timolo e del β naftolo a temperature variabili fra 310° e 400° si scindono nel fenolo corrispondente e nell'idrocarburo non saturo (2), e il tetrametiletere del tricoloropentaossidiidrobencolo col riscaldamento dà alcool metilico (3).

L'etere metilpiperonilico, mentre, a pressione ridotta (20 mm. di Hg.), distilla per la maggior parte inalterato, a pressione ordinaria dà una decomposizione profonda. Riscaldando cautamente con bagno di lega metallica, si riscontra una buona porzione dell'etere inalterato, ma si nota subito l'odore speciale dell'idrocarburo non saturo, di cui accertai indirettamente la presenza per mezzo del suo polimero, che ho descritto nella Nota precedente. Riscaldando l'etere a ricadere con fiamma diretta, anche per soli cinque minuti, si decompone completamente. Appena comincia a ricadere, si nota il crepitio particolare delle gocce di acqua e nel palloncino rimane poi un olio giallo, denso, torbido, che presenta molto marcatamente l'odore del metilendiossistirolo e ne ha i caratteri. Infatti decolora la soluzione cloroformica di bromo, è insolubile in acqua, poco solubile in alcool, ma si scioglie facilmente nella benzina e nel cloroformio. La presenza dell'idrocarburo non saturo, oltrechè per questi caratteri, venne poi completamente dimostrata anche qui con il suo polimero. Infatti, se la soluzione benzenica dell'olio così ottenuto si tratta con ligroina o con etere di petrolio, precipita una polvere bianca, tenuissima, che presenta gli stessi caratteri di solubilità e lo stesso punto di fusione del polimero del metilendiossistirolo. Ho cercato di rintracciare fra i prodotti di decomposizione l'acetopiperone, sia direttamente, sia per mezzo del suo idrazone, ma non mi fu mai dato di constatarne la presenza.

La decomposizione dell'etere metilpiperonilico, per effetto del calore dà quindi, nel suo complesso, acqua e metilendiossistirolo. Essa si spiega, ammettendo che, in una prima fase, l'etere si decomponga in metilendiossistirolo e alcool metilpiperonilico:

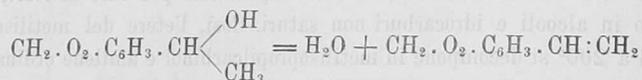


(1) Wurtz, Comp. Rend., 47, 479.

(2) Bamberger, Ber. deut. chem. Gesell., 19, 1819.

(3) Zincke e Schaum, Ber. deut. chem. Gesell., 27, 552.

e questo in una seconda fase, dia una molecola di acqua e un'altra molecola di metilendiossistirolo:



Questo processo di decomposizione trova quindi riscontro nella seconda serie d'esempi da me citati, quantunque siano più rari. Esso ne differisce soltanto per il fatto che l'alcool, che dovrebbe formarsi in prima fase, è instabile e, a quella temperatura, si scinde anch'esso nel senso già indicato. Resta così dimostrata la costituzione dell'etere metilpiperonilico.

Azione

delle sostanze inorganiche sull'alcool metilpiperonilico.

Avendo constatato, come già dissi, che l'eterificazione dell'alcool metilpiperonilico avveniva per effetto della presenza di sostanze inorganiche, volli stabilire il comportamento di tale alcool di fronte a molte di tali sostanze e constatai che esse provocano la trasformazione dell'alcool ora nell'idrocarburo non saturo ed ora nell'etere, a seconda della loro natura e della temperatura alla quale agiscono.

Trasformazione dell'alcool nell'idrocarburo. — Questo è il caso più generale.

Il cloruro ferrico, il cloruro stannoso e l'acido solforico, anche in tracce, trasformano repentinamente a temperatura ordinaria, l'alcool metilpiperonilico nell'idrocarburo non saturo corrispondente, talvolta con sviluppo di calore. La maggior parte degli altri sali dei metalli pesanti, oltre quelli di magnesio, sono atti a determinare la stessa trasformazione nello spazio di pochi minuti a 100°, con rendimento abbondante, mentre, nelle stesse condizioni di temperatura, i sali dei metalli alcalini e alcalino-terrosi danno uno scarso rendimento in idrocarburo. A temperature superiori, l'alcool si trasforma in idrocarburo, in presenza di qualunque sostanza; del resto ho già descritto, nella Nota precedente, che, anche per semplice riscaldamento, esso perde una molecola di acqua, e si trasforma nell'idrocarburo non saturo. In tutte queste esperienze, la presenza dell'idrocarburo non saturo fu sempre dimostrata mediante la trasformazione di esso nel polimero già descritto.

Trasformazione dell'alcool nell'etere. — L'eterificazione invece dell'alcool metilpiperonilico si ha per l'azione lenta dei sali alcalini o alcalino-terrosi a temperatura ordinaria, anche in presenza di etere solforico. Infatti essa avviene, come già dissi nel metodo di preparazione, abbandonando a sè, per lungo tempo, alla temperatura dell'ambiente, la soluzione eterica concentrata del-

l'alcool metilpiperonilico, senza purificarla, cioè come fu ottenuta dalla reazione fondamentale già descritta. In queste condizioni, le tracce di sali inorganici contenuti nella soluzione eterea (ioduri, acetati e bisolfiti di sodio e di magnesio), eterificano l'alcool, che, a poco a poco, si trasforma in una massa cristallina giallastra, in massima parte costituita da etere metilpiperonilico.

Chimica. — *Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nel corso di esperienze sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe ⁽³⁾ ebbi occasione di verificare che la K. G. della bromocanfora viene aumentata coll'aggiunta di clorocanfora, e ciò in seguito alla formazione di soluzioni solide. Volli verificare se a tale comportamento eccezionale corrispondesse una speciale forma della curva di congelamento fra le due sostanze, ad esempio una curva che presentasse un massimo. La cosa avrebbe presentato interesse poichè è risaputo che un tal caso (di miscele isomorfe che fondono più alto di ambedue i componenti) non è ancora stato realizzato, per quanto sia preveduto dalla teoria; soltanto pel sistema speciale formato da due antipodi ottici, Roozeboom a Adriani ottennero una curva di tal genere.

L'esperienza mi condusse però a risultati più complessi; il sistema realizzato, pure preveduto dalla teoria, non si era ancora verificato sperimentalmente.

Prima di riportare i dati ottenuti descrivo quelle proprietà caratteristiche delle due sostanze in parola, che interessano nel nostro caso.

I due derivati alogenati di cui si tratta sono la α -bromocanfora e la α -clorocanfora ⁽⁴⁾; esse cristallizzano ambedue monocline, sono, come si vede dai dati che qui riporto ⁽⁵⁾, quasi perfettamente isomorfe.

		β	110:110	011:011
Clorocanfora monoclina	1.2079:1:0.9707	93.15	79.20	88.12
Bromocanfora "	1.2096:1:0.9725	93.49	79.48	100.12

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 giugno 1904.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 1904, I, 329.

⁽⁴⁾ Queste denominazioni si riferiscono alla nomenclatura adottata per simili composti dal Beilstein (Ergänzungsband III, pag. 355 seg.).

⁽⁵⁾ Graham-Otto, 3^a edizione, vol. III, pag. 255.