

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

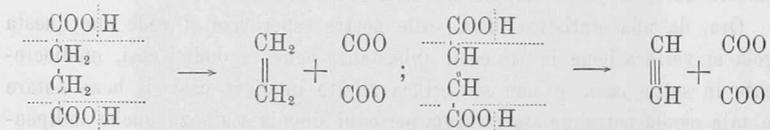
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica organica. — *Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido Glutarico* ⁽¹⁾. Nota del dott. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Nel 1864 Kekulé ha dimostrato per la prima volta ⁽²⁾ la formazione di idrocarburi della serie dell'etilene, nella decomposizione elettrolitica degli acidi organici bicarbossilici saturi e come nello stesso modo egli avesse potuto ottenere idrocarburi delle serie dell'acetilene per demolizione della molecola di acidi organici bibasici recanti nella catena carbonica una doppia legatura. Era fornito così l'esempio classico di una serie di reazioni, di cui l'eminente scienziato aveva intuito la generale applicabilità. I suoi primi studi si riferiscono all'acido succinico ed agli acidi fumarico e maleico, da cui ottenne rispettivamente etilene ed acetilene:



Più tardi altri sperimentatori hanno continuato le ricerche sugli omologhi superiori, con esito più o meno soddisfacente. In generale si constatava che, col crescere del numero degli atomi di carbonio nella molecola, la stabilità verso l'azione della corrente elettrica va aumentando, tanto che Reboul e Bourgoin ⁽³⁾ credettero di poter affermare, in base ad esperimenti, che già l'acido pirotartrico (metilsuccinico) si comportasse come un acido minerale, senza dare quasi prodotti di decomposizione, e tanto meno idrocarburi. Però nel suo recente lavoro J. Petersen ⁽⁴⁾ ha potuto dimostrare che nella decomposizione elettrolitica dell'acido pirotartrico si forma una quantità non indifferente di propilene, come la teoria faceva prevedere; anch'egli però, trascurati gli intermedi di questa serie, si arrestava all'acido sebacico, non essendo riuscito a decomporlo.

Se esaminiamo i vari termini della serie ossalica a catena normale, tra gli omologhi superiori dell'acido succinico, ci si presenta subito il quesito se

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

(2) L. Ann. 131, pag. 79, 1864.

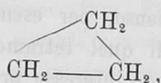
(3) C. R. 84, pag. 1231, 1877.

(4) Zft. phys. ch. 33, pag. 703, 1900.

sia possibile, o meno, ottenere da essi per azione della corrente, idrocarburi a catena chiusa (della serie aliciclica).

Il primo caso si presenta col quarto termine della serie, l'acido *glutarico*, o pirotartrico normale, o trimetilendicarbonico $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, il cui residuo organico, dopo la separazione dei due gruppi CO_2 al polo positivo, deve trovarsi, almeno per un istante, a catena aperta $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$, colle due valenze libere nella massima distanza.

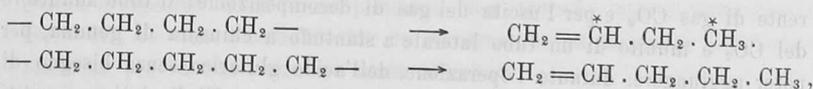
Si possono subito prevedere due casi: o le due valenze si saldano tra di loro per dare un complesso a catena chiusa — nel nostro caso trimetilene o ciclopropane — :



oppure un atomo di idrogeno di quel residuo instabile cambia di posto ed una doppia legatura si fissa tra i due atomi di carbonio vicini, generando una molecola di un derivato olefinico — nel caso nostro propilene ordinario —,



Accettata la ipotesi del carbonio tetraedro con tutte le sue conseguenze, si può, se non prevedere con sicurezza, certamente vagliare la verosimiglianza di una tale reazione. Difatti è nota la relativa instabilità del nucleo trimetileno e ciò si spiega appunto per la tensione in cui si devono trovare le valenze che uniscono carbonio a carbonio. Ciò posto, si vede subito come le migliori condizioni di stabilità spettino ai gruppi di 4 — 5 — 6 atomi di carbonio, e specialmente ai derivati del pentametilene, o ciclopentane. In questi casi poi sarebbe giustificata una maggiore difficoltà alla formazione della olefina, perchè si dovrebbe ammettere, o il *salto* di un atomo di idrogeno ad un atomo di carbonio che non è quello contiguo:



o spostamento di atomi successivi, o, quanto meno, la migrazione contemporanea di più atomi di idrogeno in senso opposto, con formazione di una doppia legatura centrale:



Il primo acido ch'io ho sottoposto alla elettrolisi è, naturalmente, l'acido trimetilendicarbonico, o *glutarico*, per constatarne la eventuale formazione di ciclopropane; la decomposizione tentata invano da Reboul e Bourgoïn, i

quali credevano di poter ottenere così il trimetilene $—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—$ (1), mi è riuscita, ma invece dell'idrocarburo ciclico, di cui, date le condizioni di sperimento, posso escludere in modo assoluto la formazione, ottenni l'idrocarburo isomero appartenente alla serie olefinica, il propilene ordinario, quello stesso che Petersen (2) ebbe, a maggior ragione, decomponendo l'acido piro-tartrico ordinario.

Seguirà lo stesso tentativo sugli acidi omologhi *adipico*, *pimelico* e *suberico*, per i quali la formazione di idrocarburo ciclico si presenta con maggiore probabilità. Alla decomposizione di questi acidi io spero di poter riuscire, come per i termini precedenti, modificando opportunamente le condizioni dell'esperimento. Io penso, per esempio, che si possa arrivare per questa via alla preparazione di quel tetrametilene che finora s'è sottratto alle numerose ricerche. Nè minor interesse presenterà lo studio dei vari prodotti di reazione più complessa, che sotto l'azione dell'ossigeno anodico inevitabilmente si formano in seno al liquido elettrolitico.

Parte sperimentale.

L'acido glutarico, proveniente in parte dalla preparazione elettrolitica (3) ed in parte ottenuto dal dibromuro di trimetilene seguendo le prescrizioni di Markownikow (4) e Reboul (5), dopo essere stato ripetutamente purificato mediante successive cristallizzazioni da acqua e da etere, fino ad ottenere un prodotto bianchissimo, ch'io consideravo puro e che fondeva nettamente a 98°, venne trasformato in sale neutro potassico per azione del carbonato alcalino esente di cloro, e portato ad una concentrazione del 20%. L'apparecchio in cui doveva avvenire l'elettrolisi, è semplice e consiste in una provetta di vetro (diam. 33 e lung. 160 mm.) chiusa a tenuta d'aria con un tappo a cinque fori, due dei quali destinati per gli elettrodi di platino, uno per il termometro a basse temperature ed i due ultimi per l'ingresso della corrente di gas CO_2 e per l'uscita dei gas di decomposizione; il tubo adduttore del CO_2 è munito di un tubo laterale a stantuffo a chiusura di gomma, per poter aggiungere, durante l'operazione, dell'acido glutarico senza bisogno di aprir l'apparecchio e di sospendere la reazione. I due fili di platino rivestiti di vetro finiscono in due lamine di circa 8 cm² di superficie, le quali distano tra di loro di 15 mm. Il tubo contenente la soluzione in cui si trova immerso il termometro a toluene tra le due lamine metalliche, si fissa in

(1) C. R. 84, pag. 1396, 1877.

(2) Loc. cit.

(3) Vanzetti e Coppadoro. R. Acc. Linc., XII, 2° sem. 1903, f. 5, pag. 209.

(4) L. Ann. 182, 341, 1876.

(5) A. Ch. phys. [5], 501, 1878.

un vaso di vetro destinato a contenere la miscela frigorifera ed isolato dall'esterno con polvere di sughero. Il tubo di sviluppo per i gas finisce in un adduttore ricurvo, che può essere introdotto nell'apertura inferiore di un gasometro di vetro graduato, simile a quelli che Simpson adopera per le analisi di azoto nei composti organici.

Da prima feci alcune prove per vedere di mettermi nelle condizioni di migliore rendimento. La corrente impiegata deriva dalla corrente stradale alternata trifase, che si è resa continua mediante un trasformatore rotante: il voltaggio medio fu tenuto a 10 V, mentre la intensità oscillava tra $2 - 2\frac{1}{2}$ A. (1). La corrente si manteneva abbastanza costante e variava solo per il variare della concentrazione e della temperatura. Più difficile a mantenere costante è invece quest'ultimo fattore, perchè, non ostante l'azione della miscela frigorifera, si è spesso costretti ad interrompere il passaggio della corrente o a diminuirne la densità per evitare una decomposizione troppo profonda del soluto e la formazione di schiuma; d'altra parte una temperatura troppo bassa impedisce il passaggio della corrente e provoca separazione di sostanza solida tra i due elettrodi. In ogni modo si può riuscire, mediante la miscela di ghiaccio e sale, a mantenere le oscillazioni tra $-5^\circ + 5^\circ$, intervallo ottimo per avere uno sviluppo regolare di gas. Si può tutt'al più interrompere di quando in quando la corrente.

Eliminata da principio l'aria dell'apparecchio mediante CO_2 pura, si incominciò a raccogliere il gas, che si svolge bolla a bolla e passa nel gasometro. Lo sviluppo del gas è molto regolare e la miscela gasosa si mantiene di composizione abbastanza costante. Il liquido si tiene leggermente acido facendo arrivare, durante l'operazione, piccole quantità di acido glutarico automaticamente mediante il tubo di carico che si trova nel tubo che conduce l'anidride carbonica nell'apparecchio. Aggiungendo al liquido una piccola quantità di tintura di tornasole, si può verificare ad ogni istante se la soluzione si mantiene nelle condizioni volute.

Si eseguirono delle analisi, col metodo esatto di Hempel, sulla miscela gasosa svolgentesi dalla decomposizione, non tenendo conto, naturalmente, della CO_2 se non quando si ebbe la certezza che tutta quella introdotta da principio per cacciar l'aria era stata eliminata.

Ecco il risultato della prima analisi:

I. $10 \text{ V} - 2\frac{1}{2} \text{ A}$, $t = -5^\circ$ a $+5^\circ$.

Raccolti cc. 500 di gas privato di CO_2 mediante KOH.

Br assorbe cc. 4,1 — 4,5 % (idrocarburi non saturi).

Idrosolfito " 15,0 — 15,3 " (ossigeno).

Soluz. ramosa " 1,4 — 1,1 " (CO).

(1) Al prof. A. Menozzi, che ebbe la cortese condiscendenza di mettere a mia disposizione la derivazione elettrica del suo laboratorio, rinnovo qui i più sentiti ringraziamenti.

Inoltre rimangono ancora dei composti del carbonio non assorbibili dal bromo, perchè 20 cc. del gas rimanente esplosi con aria danno ancora circa 1 cc. di CO₂.

II. Questo campione fu raccolto su mercurio per poter dosare anche l'anidride carbonica:

22	%	di CO ₂
5,4	"	" idrocarb. n. sat.
17,0	"	" ossigeno;

nessuna traccia di CO; 20 cc. di gas restante diedero, dopo esplosione, un cc. ca. di CO₂.

Per la determinazione degli idrocarburi non saturi preferii farli assorbire da acqua di bromo satura, anzichè dall'acido solforico, perchè credevo che l'azione di quest'ultimo fosse più energica sul trimetilene eventualmente presente, e dovendo cercare quest'ultimo, per il quale non esiste una reazione netta che lo differenzi dal propilene ordinario, desideravo almeno di fissarlo, se possibile, separatamente. Del resto, l'assorbimento da parte dell'acqua di bromo si mostra, come ho potuto constatare a più riprese, eccellente, non ostante il Winkler la sconsigli [vero è che il W. dice solo che l'acqua di bromo non fissa tutto il gas preparato da alcool con acido solforico, come fa invece l'acido solforico; del resto il W. stesso confessa che il gas sfuggito all'azione del Br. anzichè odore di etilene, sa di idrocarburo aromatico] (1).

L'ossigeno fu assorbito con soluzione recente e spessissimo rinnovata di idrosolfito alcalino, ed il CO con soluzione cloridrica di cloruro rameoso (2).

Avendo constatato dunque la presenza di idrocarburi non saturi e non potendo con piccole quantità di gas procedere ad una identificazione, tanto più che il percento di essi si manteneva sempre piuttosto basso, sottoposi a decomposizione elettrolitica, a più riprese, una maggior quantità di glutarato potassico per accumulare materiale sufficiente all'analisi. Affinchè non vi fosse causa di perdita, data la non piccola solubilità nell'acqua di entrambi gli idrocarburi in questione, disposi l'apparecchio in guisa da fissare il gas, se possibile, direttamente prima di farlo venire in contatto coll'acqua del gasometro; perciò, appena uscito dall'apparecchio a decomposizione e privato attraverso KOH dal CO₂ che l'accompagnava, il gas veniva fatto passare in un apparecchio di Liebig contenente poco bromo; si poteva così fissare il propilene ed in parte anche il trimetilene eventualmente formatosi. Furono raccolti in tutto 8400 cc. di gas spoglio di CO₂ e di idrocarburi non saturi corrispondenti cioè a circa 11 litri di gas di decomposizione. La decomposizione

(1) Zft. f. analyt. Ch. 28, 282.

(2) Nella prima parte di queste ricerche ebbi a compagno il dott. A. Coppadoro, che mi riesce gradito ringraziare anche da questo posto.

lunga e, date le condizioni del laboratorio, malagevole, richiesette alcuni giorni, dovendosi interrompere di frequente; in media si poteva raccogliere in due ore, circa un litro di gas nel gasometro. Il bromo dell'apparecchio a bolle fu quasi completamente decolorato.

Eliminato rapidamente, con soluzione diluita di potassa, l'eccesso di bromo, lavato bene il bromuro formatosi ed essiccato su CaCl_2 fu sottoposto ad analisi.

Il punto di ebullizione, determinato rigorosamente, risultò perfettamente netto, come si conviene a prodotto puro; il palloncino, che conteneva il bromuro, scaldato in bagno ad olio a 145° , lasciò distillare il prodotto *fino all'ultima traccia tra $141-142^\circ$* , termometro nel vapore (bibromuro di propilene ordinario bolle a $141,6^\circ$), permettendo così di escludere subito che bromuro di trimetilene fosse presente anche in piccole tracce (questo bolle a 165° circa).

Avendo a disposizione una quantità sufficiente di bromuro, feci una determinazione quantitativa di Br.:

Trovato

79,08

Calcolato per $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$

79,21 %

I caratteri fisici del composto e specialmente il suo punto di ebullizione nettamente definito, non avrebbero lasciato alcun dubbio sull'assenza del trimetilene nei gas di decomposizione, perchè ben che questo idrocarburo venga assorbito più lentamente, pure non isfugge totalmente all'azione dell'alogeno, come ha potuto accertare Freund (1) con una serie di sperimenti confermati poi da Gustavson e da altri (2); tuttavia per esser certo che non rimanevano più nel gas idrocarburi C_nH_{2n} , tanto più che il propilene ottenuto si mostrava in quantità inferiore a quello che aveva indicato presente l'analisi (ca. gr. 3, mentre, calcolato sull'analisi fatta, per un contenuto di 5 %, si doveva ricavarne almeno 5 gr.) (3), il gas rimanente (ca. 8400 cc.) fu fatto passare un'altra volta *lentamente* su una quantità maggiore di Br, per tentar di fissare il trimetilene eventualmente formatosi e sfuggito ad un primo assorbimento. Il bromo però questa volta non lasciò indietro, nel lavaggio con KOH, alcuna gocciolina di olio, e solo il liquido manifestava odore etereo, proveniente certo da bromuro formato da tracce di propilene sfuggito al primo assorbimento, trovandosi l'idrocarburo in uno stato di diluizione abbastanza

(1) J. pr. Ch. [2] 26 367, 1882.

(2) J. pr. Ch. [2] 36-300; cfr. Ber. XXXI, 3067, ecc.

(3) Ciò si spiega col fatto che durante la successiva diluizione della soluzione sottoposta alla elettrolisi, si forma in minor quantità l'idrocarburo.

forte nella miscela gasosa. Una terza volta fatto passare il gas su altro bromo non si avvertì più neanche l'odore di bromuro organico. Si poteva sperare così che tutto l'idrocarburo assorbibile dal bromo, fosse eliminato dal gas in esame e si aveva diritto a credere che trimetilene non fosse presente.

Ma poichè si poteva obiettare, esser possibile che il trimetilene nel passare per bromo in quelle condizioni, subisse una trasformazione completa in propilene ordinario, o potesse, a quella diluizione, sfuggire all'assorbimento da parte dell'alogeno, credetti opportuno di verificare per prova diretta il fatto, aggiungendo al gas stesso del trimetilene appositamente preparato, in quantità corrispondente alla quantità di propilene trovato, e di provare a farlo assorbire dal bromo. Preparato il trimetilene dal bibromuro col metodo di Gustavson ⁽¹⁾ (riduzione mediante Zn in soluzione alcoolica) e lavatolo perfettamente dal propilene ⁽²⁾ mediante soluzione concentrata di KMnO_4 , lo aggiunsi, nella quantità voluta, al gas rimasto ed in disparte, nella stessa proporzione, ad una miscela di idrogeno ed ossigeno avente press'a poco la composizione del gas elettrolitico. Queste due mescolanze gassose condotte su bromo *nelle identiche condizioni* tenute per il gas primo proveniente dalla decomposizione dell'acido, diedero un bromuro avente un punto di ebollizione che va da 142° a 167° e cioè circa un terzo passò da 142° a 150° , il resto da 150° a 167° . Inoltre solo metà dell'idrocarburo aggiunto restava nel bromo durante il primo assorbimento; il secondo passaggio forniva ancora del bromuro, in minor quantità, ma *della stessa composizione* e così un terzo ed un quarto.

E questo dimostra che una parte del trimetilene viene in quel caso trasformato dal bromo in propilene ordinario, come già aveva constatato il Gustavson ⁽³⁾, ma più della metà resta assorbito come trimetilene e dà il bromuro corrispondente.

Si può dunque escludere con sicurezza la presenza di trimetilene nel gas elettrolitico proveniente da decomposizione del gluturato potassico nelle condizioni indicate.

Non restava che togliere il dubbio che il propilene potesse ripetere la sua origine da acido piro-tartarico ordinario, esistente come impurezza dell'acido glutarico, nonostante le ripetute cristallizzazioni fatte per allontanare

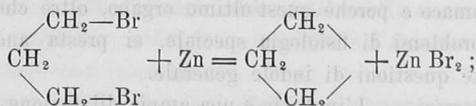
(1) Loc. cit.

(2) Ho adoperato, per la preparazione del trimetilene, del bibromuro di Kahlbaum, il quale non ha assolutamente un punto di ebullizione fisso e si può dividere in frazioni che vanno da sotto 160° fin sopra 170° e che raccolte separatamente anche in un intervallo di men che mezzo grado C., danno alla reazione con Zn, una buona quantità di gas, che il KMnO_4 ossida molto facilmente (propilene?). Sto presentemente studiando questi fatti, che mi sembrano in contraddizione con quanto dice il Gustavson.

(3) J. pr. Ch. 59, 302; C. R. 128, 437.

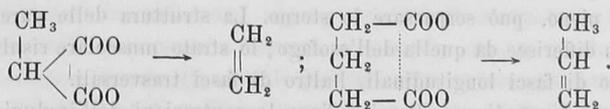
le sostanze estranee eventualmente presenti. Profittando della proprietà che ha il sale di zinco dell'acido glutarico di cristallizzare facilmente in aghetti anidri quasi insolubili in acqua a freddo, mentre il corrispondente sale dell'acido piro-tartarico ordinario è facilmente solubile, ho potuto ottenere acido glutarico, che sotto questo rapporto non poteva essere sospetto e che sottoposto all'azione della corrente nelle stesse condizioni dell'altro, diede un gas che si mostrava di composizione quasi identica a quello ottenuto precedentemente e cedeva circa 5 % all'acqua di bromo (1). Qui ho creduto sufficiente la prova e ritengo dimostrato che il propilene trovato nella miscela gerosa nelle condizioni esposte, proviene dalla demolizione della molecola dell'acido glutarico.

Questo non dice però che non si possa, modificando opportunamente l'azione dei vari fattori della decomposizione, ottenere risultati diversi ed anche forse isolare l'idrocarburo ciclico; nè le mie prove si arresteranno qui. Del resto non deve parere strano che il trimetilene non si formi, quando si pensi che le due valenze del residuo organico C_3H_3 devono venir liberate contemporaneamente ed in certo modo tirate vicino una all'altra, perchè possano fissarsi; difatti vediamo come la preparazione si ottenga abbastanza facilmente nella reazione con zinco, in cui si può ammettere che uno stesso atomo metallico si prenda tutti due gli atomi dell'alogeno contemporaneamente, costringendo i due atomi di carbonio estremi ad avvicinarsi; vale a dire, a mettersi in condizioni tali da potersi chiudere ad anello:



mentre nel nostro caso, anche ammettendo che i due gruppi COO escano contemporaneamente, non c'è ragione perchè il residuo debba inflettersi e porre le due valenze libere una di fronte all'altra.

D'altra parte il Petersen ha già constatato la formazione dell'etilene dall'acido isosuccinico, o metilmalonico, ed è chiaro che l'origine di questo idrocarburo si deve ad una reazione analoga a quella che dobbiamo ammettere per l'acido glutarico; ha luogo cioè il passaggio di un atomo di idrogeno da un carbonio all'altro:



(1) Quantunque la possibile esistenza di bibromuro di propilene nel bromuro di trimetilene possa far sospettare la formazione di acido piro-tartarico ordinario durante la preparazione del glutarico, non mi è ancor riuscito di constatarne la presenza; ma quello che nel caso presente maggiormente interessa, è che io potei escludere in modo assoluto la presenza di acido piro-tartarico nelle acque madri del glutarato di zinco.

Il rendimento è molto minore in questo caso (0,5 — 2 % dei gas della decomposizione), che non per l'acido succinico (fino a 24 %) e lo stesso avviene per l'acido glutarico (ca. 5%) in rapporto al pirotartrico ord. (da 6 a 14%). Ed è ben naturale che questa reazione non sia troppo favorita dalle condizioni della elettrolisi, perchè il maggior tempo che essa verisimilmente richiede, lascia campo all'ossigeno anodico di spiegare la sua azione ossidante sul residuo organico, prima che questo sia passato allo stato di equilibrio completo, favorendo così le reazioni secondarie.

Per quanto riguarda queste ultime ed i loro prodotti, in massima parte prodotti da ossidazione, è mia intenzione studiarli in modo, per quanto è possibile, esauriente, appena ne avrò accumulato sufficienti quantità.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie.* Nota del dott. GILBERTO ROSSI, presentata dal Socio G. FANO (1).

Da vario tempo ho fatto oggetto di studio i fenomeni meccanici della digestione negli uccelli; le ricerche che pubblico qui riguardano l'ingluvie; in altre Note mi occuperò dello stomaco ghiandolare e di quello muscolare. Come materiale di studio scelsi i granivori (pollo), perchè in essi è al massimo accentuata la differenziazione tra la parte ghiandolare e quella muscolare dello stomaco e perchè quest'ultimo organo, oltre che alla soluzione di interessanti problemi di fisiologia speciale, si presta anche ad indagini riguardanti molte questioni di indole generale.

Cenni anatomici. — L'ingluvie è una ampia dilatazione dell'esofago, che da qualche cm. sotto la faringe si stende fino alla forchetta dello sterno; Questo organo è situato asimmetricamente; mentre si spinge assai verso la parte destra del collo, sorpassa solo di poco la linea mediana verso sinistra, cosicchè, anche quando è molto ripieno, non comprime le vie respiratorie; esso, restringendosi gradualmente al suo estremo superiore, si continua coll'esofago, dal quale è diviso alla sua estremità inferiore da un restringimento anulare, che corrisponde precisamente alla forchetta dello sterno; innanzi a questa apertura l'ingluvie si estende in un ampio cul di sacco, il quale, se pieno, può sorpassare lo sterno. La struttura delle pareti dell'ingluvie non differisce da quella dell'esofago; lo strato muscolare risulta di due piani: uno di fasci longitudinali, l'altro di fasci trasversali.

Metodi di studio. — Per istudiare le contrazioni dell'ingluvie mi sono servito di un apparecchio simile a quello adoperato da V. Ducceschi (2) in questo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

(2) V. Ducceschi, *Sulle funzioni motrici dello stomaco*, Archivio per le scienze mediche, vol. XXI, pagg. 121-189, 1897.