

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

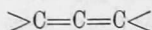
1905

Fisica. — *Su di un nuovo apparecchio per la misura assoluta dell'attrito interno dei gas.* Nota del dott. S. CHELLA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra la preparazione di composti del carbonio con due doppi legami consecutivi.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

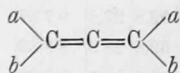
Si sa che in chimica organica sono assai rari i composti con due doppi legami consecutivi, secondo lo schema



che può chiamarsi *allenico* dal nome del rappresentante più semplice di questo tipo, l'allene C_3H_4 .

E ciò per la difficoltà che vi è a stabilire il secondo legame non saturo, perchè questo tende a formarsi nello stesso luogo del primo, dando luogo a derivati acetilenici, ogni volta che ve ne sia la possibilità strutturistica; mentre d'altronde non è neppure facile trovare condizioni di formazione tali, che la produzione di isomeri acetilenici sia assolutamente esclusa.

I derivati allenici presentano tuttavia un interesse speciale, oltre che per la singolarità del legame in essi contenuto, anche pel fatto che quelli del tipo

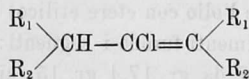


e tanto più i derivati di sostituzione ulteriore devono esser capaci di presentare casi di stereoisomeria, come è stato da un pezzo preveduto teoricamente dal van't Hoff, ma non mai finora sperimentalmente verificato (v. Lagerung . . . , 2° Aufl., 75).

Peraltro uno studio di carattere generale su questi composti non è stato finora intrapreso, ove se ne eccettui il lavoro di Ipatieff sull'idrocarburi allenici (Journ. prakt. Chem., 59, 517). Qualche anno fa Zelinski e Doroschewski proponendosi appunto di studiare la speciale isomeria dei derivati allenici cominciarono a pubblicare un interessante lavoro sull'acido allente-tricarbonico (Ber. 27, 3374); ma a questo non hanno fatto seguito ulteriori comunicazioni.

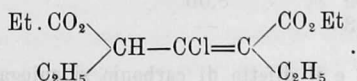
Consigliato ad occuparmi della preparazione di simili composti dal prof. Nasini, che mi è grato ringraziare anche qui della ospitalità accordatami nel suo laboratorio, iniziai qualche anno fa dei tentativi da cui è risultata la poca tendenza che vi è alla formazione del legame allenico, e che perciò non credo inutile di pubblicare, intendendo tornare ancora sull'argomento.

A differenza di altri sperimentatori, che han preparato derivati allenici per isomerizzazione di acetilenici (Faworski, Ipatieff) o per copulazione di residui malonici (acido allentetracarbonico di Z. e D., acido allentricarbonico [Goldschmiedt e Knöpfer, *Monatsh.*, 17, 508]) si tentò di stabilire il secondo legame accanto ad un primo già esistente, agendo su composti del tipo



i quali, se la eliminazione di HCl decorre normalmente, non possono portare che a derivati allenici.

Il migliore materiale per un simile studio è fornito forse dai derivati alkilici dell'acido acetondicarbonico, preparati dal Pechmann, i quali trattati con pentacloruro di fosforo danno derivati dell'acido cloroglutaconico, stabilendosi già durante la clorurazione un primo legame etilenico (Petrenko Kritschenko ed Ephrussi, *L. Ann.*, 289, 52), ad es.



Tutto dunque si ridurrebbe a cercare di stabilire anche il secondo doppio legame. Ma deve dirsi subito che questa, che pare cosa facile a prima vista, presenta invece, nella pratica, difficoltà per ora non superabili. L'atomo di cloro non è attaccato affatto, o se lo è, non si elimina direttamente, ma va al suo luogo un ossidrilico con riformazione del primitivo derivato acetondicarbonico, oppure questo, per azioni più energiche, soggiace alla scissione acida o chetonica.

Ecco quanto da me si è fatto sperimentalmente. Si preparò dall'acido citrico l'acido acetondicarbonico, da questo l'etere etilico, da questo il derivato dietilsostituito seguendo i processi descritti con tanta precisione dal Pechmann. Da gr. 375 di ac. citrico si ottennero gr. 241 circa di acetondicarbonico, da questo gr. 125 di etere; il derivato dietilico fu frazionato tre volte, la prima tra 195° e 220° a 13 cm., la seconda tra 195-217° a 12 cm., la terza tra 205-210° a 8-7 cm., ottenendo così gr. 67 di composto la cui purezza risulta dalle seguenti analisi:

Gr. 0,2032 diedero 0,1585 H₂O e 0,4522 CO₂.

Gr. 0,2212 diedero 0,1738 H₂O e 0,4907 CO₂.

	Trovato		Calcolato per C ₁₃ H ₂₂ O ₅
	I	II	
C	60,69	60,48	60,46
H	8,66	8,72	8,53

Questo etere dietilacetondicarbonico fu clorurato con PCl₅ (una prova fatta mostrò che qui come in tanti altri casi il PCl₃ non serve affatto) scaldandolo a ricadere a b. m. per 3 ore con un po' più della quantità calcolata di pentacloruro, poi gettando l'olio risultante in acqua fredda, lavandolo due o tre volte ancora con acqua, poi con soluzione di soda per eliminare interamente gli acidi, poi ancora con acqua (per gli ultimi trattamenti si trovò conveniente riprendere l'olio con etere etilico) infine essiccando su CaCl₂ e distillando l'etere. I rendimenti furono i seguenti: da gr. 23 ottenni gr. 22, poi da gr. 25, gr. 23,6, poi da gr. 17,4 gr. 15, cioè in media 92 % in valore assoluto. All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Gr. 0,2943 (bruciati con spirale di argento) diedero 0,2039 H₂O e 0,5983 CO₂.

Gr. 0,3185 (ossidati con acido nitrico) diedero 0,1692 Ag Cl.

Gr. 0,1753 (altra preparazione) diedero 0,1263 H₂O e 0,3584 CO₂.

	Trovato		Calcolato per C ₁₃ H ₂₁ O ₄ Cl
	I	II	
C	55,75	55,74	56,42
H	7,69	8,00	7,60
Cl	13,13	—	12,83

L'eccesso di cloro e il difetto di carbonio si spiegano col fatto, già osservato da Petrenko-Kritschenko, che una parte del PCl₅ agisce come clorurante, trasformandosi in PCl₃; infatti si potè dimostrare la presenza di PO₃H₃ nelle acque di lavaggio del prodotto greggio.

Si tentò quindi purificare questo etere dietilcloroglutaconico per frazionamento; ma questo non riesce bene. Operando a 27 mm. di pressione il termometro sale in modo continuo da 160° a 170°; inoltre ogni volta si ha formazione di HCl e di prodotti volatili a odore cloroformico, e ciò che passa si colora un po' in giallo, onde non conviene insistere colla distillazione. Anche quel certo frazionamento che pure si ha lasciando indietro le ultime porzioni non giova a migliorare il prodotto, come lo mostra questa analisi:

Gr. 0,2952 diedero 0,1985 H₂O e 0,5991 CO₂; onde per cento C 55,35;

H 7,45.

Si usò quindi l'etere dietilcloroglutaconico così com'era.

I primi tentativi furono diretti a prepararne l'acido libero per eliminare poi da questo HCl, analogamente a quanto fece il Pechmann per l'acido glu-

tinico (1); e si cominciò dal provare la potassa alcoolica, la quale accanto all'azione saponificante possedendo la declorurante, oltre che al sale dell'acido dietilcloroglutaconico, a seconda delle condizioni di reazione poteva condurre alla formazione dell'etere dietilallendicarbonico o magari del dietilallendicarbonato potassico addirittura. Di conseguenza si estesero le indagini tanto ai sali che si precipitavano insolubili durante il decorso della reazione quanto a ciò che restava nel liquido alcoolico.

Si usò soluzione diluita di potassa in alcool assoluto, a freddo e alla ebollizione, e concentrata, solo a freddo. L'alcali diluito, e cioè 75 cc. di soluzione al 3,50 % v. contro 3,1 gr. di etere (ciò che corrisponde circa a 4 molecole contro una) saponifica a freddo in modo incompleto, anche dopo tre giorni di azione: si ha un precipitato contenente carbonato, cloruro, e il sale di un acido estraibile con etere dalla soluzione acidulata con H_2SO_4 , che cristallizza in aghi raggianti, fonde a 105° , e fu trovato identico coll'acido etilmalonico che si ottenne in quantità maggiore nella preparazione seguente. Bollendo poi il liquido soprastante per terminare la saponificazione, si depone soprattutto carbonato alcalino, mentre nella soluzione restano resine non ulteriormente lavorabili.

La potassa alcoolica concentrata (92 cc. all'11 % r. contro 12 gr. di prodotto, corrispondenti ancora a 4 molecole contro una) agisce più vivamente, tanto che nella prima mescolanza si ha un certo innalzamento di temperatura. Dopo quattro giorni fu raccolto il precipitato formatosi, che conteneva carbonato e cloruro potassico, lavato bene con alcool, poi sciolto in acqua acidulata, ed estratto con etere. L'estratto eterico fu essiccato su $CaCl_2$, poi eliminatone l'etere a bassa temperatura restando circa 0,3 gr. di un acido in cristalli raggianti, facilmente solubile in acqua, che fondeva inalterato a $105-110^\circ$, su lamina di platino si volatilizzava senza carbonizzarsi, con odore di burro rancido. Ne fu fatta una combustione:

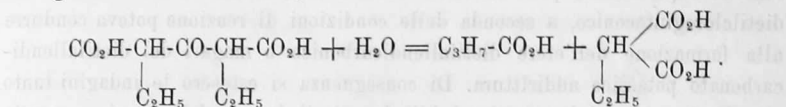
Gr. 0,1542 diedero 0,0887 H_2O e 0,2626 CO_2 .

	Trovato %	Calcolato per $C_5H_8O_4$
C	46,44	45,4
H	6,39	6,1

Dai numeri risulterebbe trattarsi di acido etilmalonico, per cui si calcolano le percentuali soprariportate, e che fonde a 111° ; le discrepanze che si osservano nei valori trovati, come anche il punto di fusione un po' basso, si spiegano colla presenza di un po' di acido butirrico, che contiene C % 54,5; H 9,1. Questi due acidi devono essersi formati per scissione acida del deri-

(1) Ber. 20, (145-149).

vato dietilacetondicarbonico rigeneratosi per azione della potassa sul dietilcloroglutaconico, secondo l'equazione



Quanto al liquido alcoolico esso fu diluito con acqua, l'olio così separato raccolto con etere, questo essiccato ed eliminato poi per distillazione, restando una sostanza oleosa, abbastanza volatile anche a b. m., contenente appena piccole quantità di cloro, e che restava quasi inalterata bollita a ricadere per circa due ore con una soluzione di NaHO; nel liquido acquoso colla reazione dell'iodoformio si potè riscontrare alcool. Vi era dunque un poco di etere etilico dell'acido dietilcloroglutaconico o d'altro.

Una combustione diede questi risultati:

Gr. 0,3567 diedero 0,3134 H₂O e 0,8537 CO₂.

	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₁₄ O
C	65,54	73,61
H	9,75	12,28

Le proprietà neutre della sostanza fan supporre trattarsi di propilchetone, per cui si calcolerebbero i numeri soprariportati. Le percentuali troppo basse dipendono probabilmente dalla presenza di un po' di etere dietilacetondicarbonico o dietilcloroglutaconico inalterato. Il propilchetone si deve essere formato per idrolisi dell'etere dietilacetondicarbonico, prodotti a sua volta a spese del diacetilcloroglutaconico.

Poichè la potassa in alcool etilico sembra agire troppo energicamente, distruggendo l'ossatura della molecola, o non agire affatto, se ne provò la soluzione in alcool metilico. Gr. 4,5 di etere dietilcloroglutaconico furono trattati con 90 cc. di potassa metilica, al 2,35 % cc., a temperatura ordinaria. Entro pochi minuti si formò un precipitato bianco cristallino costituito essenzialmente di KCl; poco dopo la soluzione venne diluita con acqua, e l'olio che così si rese insolubile fu raccolto con etere, essiccato e, dopo eliminazione dell'etere, analizzato.

Gr. 0,2070 diedero 0,1618 H₂O e 0,4599 CO₂, corrispondenti a C % 60,60 e H 8,68.

Inoltre conteneva cloro in quantità non indifferente. Si vede così che l'azione della potassa metilica fu realmente più blanda, poichè consistè soprattutto in una eliminazione di HCl, ma le percentuali mostrano che si ritornò così, per sostituzione al Cl di OH, all'etere dietilacetondicarbonico. I numeri anzi corrisponderebbero quasi perfettamente a quelli calcolati per

questo composto, ma tale coincidenza deve ritenersi casuale, poichè la presenza del cloro mostra che ci era ancora del composto cloroglutaconico, e forse anche del dipropilchetone, di cui non potè tentarsi la separazione per frazionamento a causa delle piccole quantità di sostanza ottenute.

Visto così che le saponificazioni in mezzo alcoolico non davano risultato soddisfacente, si tentò la saponificazione in soluzione acquosa, nelle condizioni in cui Ceresole riuscì a preparare l'acido dall'etere acetilacetico, che pure ha tanta tendenza a subire la idrolisi acida e la chetonica (¹). Gr. 4 di etere dietilcloroglutaconico si posero a reagire con 100 cc. di potassa acquosa al 2,6 % cc., agitando frequentemente; dopo tre giorni si interruppe l'azione: erano rimasti circa 0,6 gr. di sostanza indisciolta. Il liquido acquoso fu acidulato con H₂SO₄, esaurito con etere, questo essiccato su CaCl₂, poi eliminato nel vuoto a temper. ordinaria, restando così circa 2 gr. di un olio denso, poco solubile in acqua, a reazione acida, che diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1569 diedero 0,0888 H₂O e 0,2845 CO₂.

Gr. 0,6370 arroventati con calce viva diedero poi 0,2412 AgCl.

	Trovato	Calcol. per C ₉ H ₁₄ O ₄ Cl	Calcol. per C ₉ H ₁₄ O ₆
C	49,40	48,97	53,45
H	6,30	5,92	6,93
Cl	9,41	16,08	—

Questa volta, come si vede, la saponificazione fu più regolare, e si ottenne realmente un acido dicarbonico; dai numeri analitici però risulterebbe che non era dietilcloroglutaconico puro, ma conteneva circa 2/5 di acido dietilacetondicarbonico, come si vede dalle percentuali dei due acidi, che sono sopra riportate. Anche qui dunque per l'azione prolungata della potassa, resa necessaria dalla lenta saponificazione dell'etere, si era sostituito una parte del cloro coll'ossidrile. Del resto la presenza di un chetoacido era indicata anche dal colore rosso-sangue che la soluzione dava con cloruro ferrico.

Questo acido così ottenuto fu sottoposto al trattamento con potassa alcoolica nelle condizioni in cui Pechmann preparò con successo l'acido glutinico. Gr. 1,10 sciolti in poco alcool assoluto furono aggiunti a 20,6 cc. di potassa alcoolica al 4,06 % cc. (cioè una molecola contro tre di alcali) alla temperatura di 55° che si mantenne per 5 o 6 minuti. Si formò gradualmente una certa quantità di precipitato, che fu subito separato per filtrazione, lavato con alcool, sciolto in acqua acidulata ed estratto con etere: conteneva carbonato potassico e una quantità notevole di cloruro, e dalla soluzione eterea si depose per evaporazione una piccola quantità di sostanza

(¹) Ber., 15, 1327.

in cristalli raggiati, che fu identificata per acido etilmalonico dal punto di fusione 110°, dalla stabilità al calore, dall'odore di acido butirrico che emetteva nel volatilizzarsi. Perciò, nonostante le precauzioni prese, contemporaneamente all'eliminazione di HCl aveva avuto luogo la scissione acida.

Si tentò anche di saponificare l'etere al di fuori dell'influenza, riconosciuta così nociva, degli alcali, bollendo con HCl concentrato, come appunto fece il Pechmann per un omologo dell'attuale, per l'etere cloroglutaconico; e gr. 4,1 di etere furono bolliti con 68 gr. di HCl fumante per 3 ore, poi dopo aggiunta di altri 12 gr. di HCl per altre 7 ore, senza risultati soddisfacenti. Infatti più della metà dell'etere (gr. 2,5) era rimasta inalterata, e concentrando la soluzione cloridrica si ottenne accanto a molte resine solo poco acido dietilacetondicarbonico, riconosciuto, fra altro, alla sua reazione con cloruro ferrico.

Coll'etere che aveva resistito al trattamento con HCl si provò il trattamento con PCl_5 a temperatura elevata per vedere se così si avesse una cloroanidride del dietilcloroglutaconico (come ciò ha luogo ad es. nel caso dell'etere acetilacetico e suoi alkilderivati) ⁽¹⁾ sebbene ciò apparisse poco probabile, dato quanto ha osservato Petrenko Kritschenko nel caso dell'etere tetrametilacetondicarbonico. Effettivamente a temperature sopra 100° non si ebbe azione, fino che avendo spinto poi la temperatura oltre 150° si osservò una parziale carbonizzazione.

Rinunciando allora alla saponificazione, si tentarono altre vie per cui si potesse eliminare direttamente HCl dall'etere dietilcloroglutaconico.

Il Volhard ⁽²⁾ potè eliminare HCl in modo quasi quantitativo dall'etere bromosuccinico scaldandolo con acetato sodico e carbonato di calcio. Analogamente nel caso attuale gr. 9,4 di etere dietilcloroglutaconico furono scaldati con gr. 5,8 di acetato sodico secco e 2,7 di carbonato di calcio prima a 97°, poi, vedendo che non reagivano, a 130° per un'ora, poi, essendosi riscontrata ancora quantità notevole di cloro nell'etere, di nuovo a 130° per un'ora e mezzo. Si estrasse così dalla massa un olio, che fornì all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2245 diedero 0,1536 H_2O e 0,4791 CO_2 ; cioè su cento C 58,22;
H 7,60.

Gr. 0,6216 arroventati con calce diedero 0,1269 AgCl, e in cento Cl 5,05.

Queste percentuali se non concordano bene con quelle di nessuno dei composti che si possono formare di una simile reazione, sembrano però accennare con sufficiente chiarezza ad un miscuglio di etere dietilcloroglutaconico inalterato con etere dietilacetondicarbonico riformatosi secondo il so-

⁽¹⁾ Isbert, L. Ann., 234 (181-193).

⁽²⁾ L. Ann., 242, 160.

lito meccanismo, mentre resterebbe esclusa la presenza di etere dietilallendicarbonico in quantità sensibili. Le percentuali rispettive sono infatti queste:

Etere dietilcloroglutaconico . . .	C 56,42	H 7,60
" dietilacetondicarbonico . . .	" 60,46	" 8,53
" dietilallendicarbonico . . .	" 65,00	" 8,33

Si provò allora se poteva aversi una eliminazione di cloro più completa, e con risultati più vicini ai desiderati, operando a temperatura più alta. Gr. 5,6 vennero scaldati con eccesso di acetato sodico (peso uguale) e carbonato calcico a 155° per due ore. Come risultato si ebbe formazione di una certa quantità di resine insolubili, inoltre l'olio estrattone con etere aveva assunto una colorazione bruna, segno che si cominciava a passare il limite di stabilità di quei composti, senza ottenere nessun vantaggio in riguardo all'eliminazione di cloro, che fu trovato ancora presente in quantità notevole.

Da tutto questo risulta che non è possibile passare dall'etere dietilcloroglutaconico a un derivato allenico, a causa delle azioni secondarie che accompagnano sempre la eliminazione di HCl. Per vedere se a sorte il processo si compiesse più regolarmente sostituendo al cloro l'iodio, si tentò preparare il derivato iodurato, bollendo 15 gr. di etere dietilcloroglutaconico con 10 gr. di KI in 100 cc. di alcool assoluto per 9 ore, poi dopo aggiunta di altri 3 gr. di KI per altre 9 ore. Per diluizione con acqua, scoloramento con iposolfito sodico ed estrazione con etere si ebbe un olio che fornì i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,2081 diedero 0,1496 H₂O e 0,4333 CO₂.

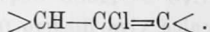
Gr. 0,7528 arroventati con calce viva diedero 0,2237 tra ioduro e cloruro di argento, contenenti 0,1538 Ag.

Trovato %: C 56,80 H 7,98 Cl 7,24 J 2,05.

Si vede cioè che solo una ben piccola parte aveva subito la sostituzione iodurata, mentre una parte si era, al solito, trasformata in etere dietilacetondicarbonico. Ad ogni modo, si fecero su questo miscuglio i soliti saggi, trattando 3,04 gr. a freddo con 75 cc. di potassa metilica al 2,11 % cc. Si ebbe così una separazione di parte del cloro, e di tutto l'iodio, ma il risultato non fu molto migliore; perchè si ritornò soprattutto all'etere dietilacetondicarbonico. E ad analoghi risultati si giunse scaldando gr. 2,8 di etere con 1,7 di acetato sodico alla temperatura di 140°. In queste ultime prove, attesa la piccola quantità di prodotti su cui si lavorava, si ricercò la presenza di composti non saturi allenici basandosi soprattutto sulla proprietà, che ad essi non doveva mancare, di scolorare l'acqua di bromo, addizionando questo. E del resto questo saggio fu fatto anche in tutti i tentativi precedenti, dove si poteva ricorrere pure al controllo della analisi quantitativa.

Se ora ci facciamo a indagare i motivi per cui, nonostante la molteplicità degli espedienti tentati, la reazione non decorre mai nel senso voluto, troviamo che probabilmente due sono le cause che determinano questo risultato. Da una parte vi è quell'insieme d'influenze, ancora non molto chiarite nel loro meccanismo, che il Bischoff ha riunite nella sua teoria delle collisioni, e che consistono in una diminuzione della reagibilità di certe funzioni chimiche coll'aumentare della complessità sterica, o, più genericamente parlando, del peso molecolare dei gruppi alkilici ad essi vicini. Così Petrenko-Kritschenko ed Ephrussi hanno provato che appunto negli eteri acetondicarbonici la reagibilità rispetto al pentacloruro di fosforo e alla fenilidrazina va diminuendo coll'aumentare della sostituzione alkilica. E questo spiegherebbe la difficile eliminazione del cloro e la stentata saponificazione. D'altra parte occorre considerare quella instabilità del legame allenico a cui già altri chimici hanno accennato (Pechmann, Faworski), ricordando in particolare la facilità con cui l'etere allentetracarbonico forma prodotti di addizione ossidrilati con rottura di uno dei doppi legami. Nessuna meraviglia quindi che nel caso attuale, quando finalmente ha luogo la eliminazione del cloro, si verifichi contemporaneamente una sostituzione di ossidrile. E una volta riformatosi così il gruppo chetonico questo può facilmente soggiacere alla scissione idrolitica.

Peraltro non si vede bene come si potrebbe eliminare questi ostacoli senza esporsi, per esempio, alla formazione di isomeri acetilenici. Forse potrà presentare probabilità di successo la introduzione di altri gruppi atomici, meno capaci di collisioni, intorno all'aggruppamento fondamentale:



Patologia vegetale. — *Intorno alla malattia del riso detta Brusone.* Nota del dott. UGO BRIZI, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

La causa che produce la malattia del riso detta *brusone* o *carolo*, così frequentemente dannoso, nonostante i numerosi studi di botanici ed agronomi, dal Garovaglio in poi, è ancora totalmente ignota poichè nessuna delle diverse teorie che attribuiscono la malattia, sia al parassitismo di vari funghi o di batteri, sia a disturbi per cause meteoriche avverse, ci dà piena ragione di tutte le sue manifestazioni, e nessuna ci ha finora indicato una via sicura per difendersene.

Tra i caratteri che vengono comunemente dati come propri del brusone pochissimi degli autori che l'hanno studiato hanno data importanza, salvo il Voglino, all'esame diligente del sistema radicale delle piante di riso ammalate.