

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Sull'etere etilico tricolorurato 1-2-2*. Nota di GIUSEPPE ODDO ed EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente intorno a questa sostanza, pubblicata circa due anni addietro (1), ne descrivemmo il modo di preparazione per clorurazione diretta dell'etere etilico e le proprietà; e ne studiammo inoltre il comportamento rispetto al calore — a pressione ordinaria o elevata — rispetto agli acidi cloridrico e solforico, all'acqua, alla potassa, agli alcoli metilico, etilico e propilico; e con la sintesi sia dell'etere tricolorurato medesimo, impiegando il metodo generale di Wurtz e Frapoli, sia di alcuni dei prodotti, che ne abbiamo ricavato, come l'idrato e l'alcoolato di bicloroaldeide, confermammo per tutti le formole di costituzione ricavate analiticamente.

Abbiamo continuato ancora le ricerche su questa interessante sostanza, allo scopo di estenderne la descrizione del comportamento generale, ed in questa Nota completeremo anzitutto lo studio dell'azione della potassa e descriveremo successivamente l'azione della soluzione di bisolfito sodico, dell'ammoniaca secca, della polvere di magnesio e di zinco per cercare di ottenere i composti organo-metallici analoghi a quelli di Grignard, i tentativi di riduzione eseguiti allo scopo di cercare d'ottenere l'etere etilico biclorurato 2·2 non ancora conosciuto, l'azione del mercaptane e il bicloroacetale $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ che ne deriva, quella del fenato sodico e l'etilfenildicloroacetale, e finalmente il prodotto d'addizione che fornisce con la piridina; riservandoci di continuare ancora questo studio sul comportamento generale.

Azione della potassa.

Nella nostra prima Nota abbiamo già descritto che facendo agire sull'etere tricolorurato la soluzione di potassa al 50 % in condizioni diverse, contrariamente a quanto aveva asserito Godefroy (2), non si forma mai l'etere bicloroviniletico $\text{CCl}_2 = \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (che noi preparammo invece facilmente decomponendo all'ebollizione l'etere tricolorurato), bensì una mescolanza complessa di altri prodotti, che allora non descrivemmo. Completiamo ora quelle ricerche.

(1) Gazz. Chim. ital., 33, II, 373.

(2) Comptes rendus, CII, 2, 869.

Quando si mescolano a temperatura ordinaria l'etere triclrorurato con la soluzione di KOH al 50 % (1 mol.) anche agitando nulla si vede di notevole: i due liquidi col riposo ritornano facilmente a separarsi e soltanto dopo cinque minuti si osserva intorbidamento dello strato inferiore, che è l'acquoso. Facendo bollire a ricadere, dopo 5-15 minuti la reazione del miscuglio è diventata acida. Lasciando allora raffreddare, lo strato inferiore si va rapprendendo in massa cristallina; l'olio, che costituisce lo strato superiore, un po' oscuro, mostra un volume minore di quello primitivo. Trattando con acqua il prodotto di due preparazioni identiche, eseguite ciascuna con gr. 50 d'etere triclrorurato, la massa cristallina si discioglie e dall'olio (gr. 37) e dalla soluzione acquosa abbiamo separato col processo descritto nella prima Memoria, a proposito dell'azione dell'acqua sull'etere triclrorurato (¹), i medesimi prodotti che in quel caso, e visibilmente in uguali rapporti. L'azione della soluzione di potassa sull'etere triclrorurato è dunque uguale a quella dell'acqua; differiscono soltanto per la durata per completarsi: questa richiede più di un'ora, l'altra invece pochi minuti.

Analogamente si comporta la soluzione acquosa di etilammina.

Azione della soluzione di bisolfito sodico.

Si comporta come la soluzione di potassa e l'acqua: agitando in imbuto a rubinetto etere triclrorurato con soluzione satura e fresca di bisolfito, i due liquidi si emulsionano leggermente, ma poi ritornano a separarsi e si sviluppa abbondantemente anidride solforosa. Ripetendo il trattamento con altra quantità di soluzione di bisolfito, cessa a certo punto lo sviluppo di anidride e rimane sempre una discreta quantità di olio. Da questo, come dalla soluzione acquosa, separammo i medesimi prodotti e in quantità sensibilmente uguali che nell'azione dell'acqua e della soluzione di potassa.

Azione dell'ammoniaca.

La corrente di ammoniaca secca passando attraverso la soluzione d'etere triclrorurato in etere assoluto provoca subito la formazione d'un precipitato bianco paglierino voluminoso, che va lentamente e continuamente aumentando, e lo sviluppo dalla massa di un odore, che somiglia molto al piridico. Se dopo poche ore s'interrompe l'azione e si filtra, per separare il precipitato formatosi, nel liquido filtrato con o senza ulteriore azione dell'ammoniaca continua a depositarsi del precipitato, il quale per lungo riposo cristallizza in forme cubiche a tramoggia.

(¹) L. c., pag. 393.

Noi abbiamo fatto reagire l'ammoniaca su tale soluzione eterea sia a temperatura ordinaria che a ricadere; ed abbiamo anche variato nelle diverse esperienze la durata dell'azione per 24, 48 ore e in ultimo anche per cinque mesi, saturando il liquido etereo con ammoniaca ad intervalli d'una settimana: il comportamento si mantiene sensibilmente lo stesso; il precipitato continua a depositarsi anche dopo lungo tempo che si è sospesa l'azione dell'ammoniaca; come pure se si scaccia l'etere e si abbandona a sè l'olio oscuro residuale; o meglio e completamente subito se alla soluzione eterea filtrata si aggiunge altro etere assoluto.

In ogni caso, separato per filtrazione il liquido etereo dal precipitato, questo veniva lavato con altro etere assoluto, e la soluzione eterea totale, dopo il tempo voluto, veniva lavata prima 2-3 volte con acqua e poi altrettante volte con acqua acidulata con acido cloridrico, che provocava, specialmente nella preparazione durata più a lungo, la separazione d'una sostanza nera amorfa. Sostanza analoga si separava dalle acque di lavaggio acide alcalinizzandole, ed un poco anche evaporando le acque alcaline.

Soluzione eterea. — Disseccata su cloruro di calcio, venne distillata a pressione ridotta e poi ordinaria. Il prodotto principale era acetale biclorurato, in quantità più notevole quando si sospese l'azione dopo 24 ore, e con un rendimento minore (gr. 74 da gr. 250 di tricloroetere) quando si prolungò l'azione per cinque mesi. Inoltre si ottenne scarsa quantità di miscela di liquidi a p. e. inferiore e superiore a 181-184°, e in tutte le distillazioni abbondanti residui di aspetto resinoso, solubili in alcool, dai quali non si ricava alcun prodotto cristallizzato.

Precipitato bianco formatosi nella soluzione eterea. — È molto abbondante, d'odore quasi piridico; se ne scioglie però pochissimo in alcool assoluto, anche bollente: il residuo insolubile è cloruro ammonico. Dalla soluzione alcoolica venne scacciato il solvente sino a secchezza, il residuo venne di nuovo spossato con alcool assoluto e dopo avere scacciato di nuovo l'alcool, trattato con acqua, che ne sciolse soltanto una parte. L'altra è insolubile in tutti i solventi organici, eccetto che in alcool metilico ed etilico, dalle quali soluzioni viene precipitata con etere sotto forma di fiocchi oscuri, che raccolti e asciugati costituiscono una polvere nera, la quale all'analisi dette le seguenti percentuali:

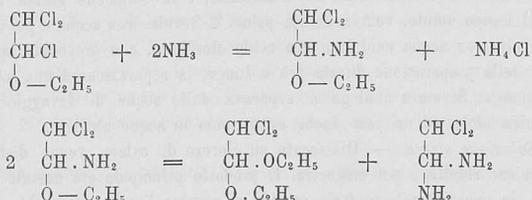
C	38,27
H	5,76
N	11,40
Cl	26,66

Sciogliendo in acido cloridrico, filtrando e riprecipitando con ammoniaca varie volte, si ottenne sempre una sostanza nera, d'aspetto resinoso,

che conservava i caratteri di solubilità descritti sopra. La soluzione cloridrica dà con cloruro di platino e con cloruro d'oro dei precipitati fioccosi, sempre amorfi.

Analogamente si comportarono il precipitato ottenuto alcalinizzando sia la soluzione acquosa sudetta, sia le acque acide di lavaggio della soluzione eterea, come pure il residuo scarso ottenuto evaporando le acque alcaline di lavaggio della medesima soluzione.

La formazione abbondante d'acetale biclorurato, nel primo tempo specialmente, dimostra che le prime fasi dell'azione dell'ammoniaca secca si svolgono nel seguente modo:



analogamente a quello che abbiamo descritto nella prima Memoria a proposito degli acetali misti; però il prodotto azotato, che dovrebbe ottenersi, non è stabile e concorre in massima parte a dare origine a quelle complesse sostanze azotate, di aspetto resinoso e carattere basico, che abbiamo finora isolato. Studieremo se altre condizioni possano modificare l'andamento di questa seconda parte della reazione migliorandone i risultati.

Azione del magnesio.

Il magnesio in polvere non agisce direttamente sull'etere triclorurato a freddo. A caldo, dopo un'ora d'ebollizione a ricadere, si ottenne la maggior parte del tricloroetere inalterato, assieme a piccole porzioni bollenti a temperatura inferiore e superiore a 170-175°.

In presenza di solventi indifferenti, come etere etilico e benzolo anidri, col contatto prolungato e agitando non avviene reazione a freddo e nemmeno in presenza di piccole quantità di iodio. A caldo in soluzione in etere anidro reagiscono molto lentamente, come mostra la piccola quantità di una sostanza bianca polverulenta, costituita da cloruro di magnesio, che si va depositando; ma la maggior parte della polvere di magnesio e del tricloroetere anche dopo 50 ore d'ebollizione rimane inalterata, e si ricava solo un po' di liquido a p. e. 180-185°. Questo risultato non si modifica per la presenza di piccole quantità di iodio.

In benzolo a ricadere si sviluppano HCl e vapori aldeidici. Dopo quattro ore d'ebollizione, separato il magnesio, che rimane in massima parte inalterato, e distillato il liquido, si riottiene la maggiore porzione di tricloro-etero inalterato e inoltre piccole quantità di prodotto che bolle a temperatura inferiore, e una discreta quantità di dicloroacetale.

Azione dello zinco.

Più facilmente della polvere di magnesio agisce quella di zinco. Riscaldando con essa direttamente l'etero triclorurato, incomincia subito una energica reazione con sviluppo di torrenti di HCl e di vapori — tra i quali più abbondanti quelli della bicloraldeide, che si può raccogliere più o meno idratata — e formazione di un'abbondante massa di resina voluminosa, la quale riempie subito l'apparecchio.

Mettendo invece a contatto i due corpi in presenza d'etero anidro, nel rapporto di una molecola per un atomo, a freddo non reagiscono, anche agitando per qualche tempo. Riscaldando a ricadere, dopo circa 20' avviene una viva reazione: il liquido entra in ebollizione rapida, diventa torbido, di colore giallastro oscuro, che si rende sempre più intenso, fino a diventare nero. Iniziata che sia questa reazione, prosegue, anche senza bisogno di riscaldamento, per circa 10'; poi si mitiga o cessa del tutto: ma si ravviva alquanto ritornando a riscaldare; però lo zinco sparisce in massima parte nella prima fase, e anche dopo parecchie ore d'ebollizione ne resta ancora quasi la metà inalterato. Durante la reazione non si constatò sviluppo di gas o vapori.

Il comportamento della soluzione eterea non è però tale da autorizzarci a ritenere che si sia formata la combinazione organo-zincaica, che cercavamo di preparare:



con o senza molecola di etere, analoga a quelle organo-magnesiache di Grignard. Difatti:

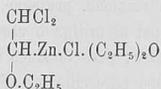
1. Se si filtra il prodotto della reazione e dalla soluzione si scaccia il solvente e si distilla a pressione ridotta, avviene la decomposizione energica come nell'azione diretta della polvere di zinco, con sviluppo di gas e vapori, tra i quali quelli della bicloroaldeide, in gran parte idratata, ed un po' d'acetale biclorurato.

2. Poichè Bernardo Oddo (1) ha trovato per il primo, e poco tempo

(1) Questi Rendic., XIII, 2° sem., fasc. 5, 100 (1904) e Gazz. chim. ital., 34, II, 420.

dopo Sachs (1), che i composti organo-magnesiaci si addizionano alle basi terziarie dando prodotti che valgono a separarli e caratterizzarli, noi sperammo di poter dimostrare con questo metodo l'esistenza del composto organo-zincico ricercato; ma i risultati furono negativi. Quando nella soluzione eterea, rapidamente travasata, del prodotto della reazione si fa cadere goccia a goccia agitando quella del pari in etere anidro di 1 molecola di piridina pura, si forma subito un precipitato, che in parte poi si ridiscioglie e in parte si deposita nelle pareti e sul fondo del pallone, di colorito oscuro, vischioso. Dopo una notte non aveva mutato aspetto e così dopo due ore di riscaldamento a b. m. Raccogliemmo allora rapidamente su filtro il precipitato, lo lavammo con altro etere assoluto e lo disseccammo a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina: si ottenne a questo modo biancastro, polverulento in parte e polverizzabile, e riscaldato incominciò a divenire pastoso a 150° e fuse completamente a 170-175° in un liquido giallo-rossastro.

I risultati d'analisi ci diedero però valori che si avvicinano di più a quelli d'un prodotto d'addizione molecolare di piridina e $ZnCl_2$, anziché del composto organo-zincico ricercato. Difatti due determinazioni di Zn diedero 27,86 e 28,21 %, e una determinazione di Cl 25,94 %, mentre per:



si calcola % Zn 20,64 e Cl 33,56; e per $C_5H_5N.ZnCl_2$ si ha % Zn 30,36 e Cl 32,91.

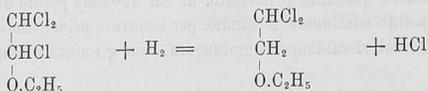
3. *Azione dell'acqua.* — Trattammo con ghiaccio pesto il prodotto della reazione tra lo zinco e l'etere triclорurato in presenza di etere anidro, acidificammo con soluzione diluita di acido solforico e separammo lo strato acquoso dall'etereo. Eseguendo sull'una e sull'altra soluzione il solito processo d'estrazione, abbiamo separato come prodotto principale acetale biclorurato, assieme a piccole quantità d'idrato di bicloraldeide, del prodotto di addizione di 1 mol. di bicloraldeide con 2 di alcoolato p. e. 110-111° e piccole quantità di prodotto a p. e. superiore a 184°. Nessuna traccia di prodotto che avesse la composizione dell'etere biclorurato, che avrebbe dovuto formarsi se fosse esistito veramente in soluzione il composto organo-zincico analogamente ai composti organo-magnesiaci di Grignard, nei quali l'azione dell'acqua, come è noto, sostituisce — MgI con H.

I medesimi risultati si ottennero facendo prima passare nella soluzione eterea del prodotto una corrente di HCl secco e trattando poi con acqua.

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 37, 3088 (1904).

4. *Azione delle aldeidi.* — Sia l'aldeide acetica che la benzoica in soluzione nell'etere anidro versate su quella anch'essa eterea del prodotto della reazione tra Zn ed etere triclrorurato, rimangono inalterate tanto a temperatura ordinaria che dopo due ore di riscaldamento a ricadere. Trattando difatti con acqua, si riottengono le aldeidi assieme ai prodotti descritti nel saggio terzo.

Riduzione. — Abbiamo cercato di togliere all'etere triclrorurato 1. 2. 2. l'atomo di cloro in posizione 1, il quale, come abbiamo visto in tutto il suo comportamento, è meno stabilmente legato nella molecola, per preparare l'etere biclorurato 2. 2., non ancora conosciuto:

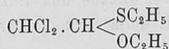


che non avevamo potuto ottenere col metodo precedente. I risultati non sono però ancora decisivi.

Abbiamo tentato questa riduzione sia con polvere di Zn o di Mg e corrente di HCl secco, o con Zn e acido acetico direttamente o in presenza d'etere assoluto. Assieme a vari prodotti di decomposizione, tra i quali predomina la bicloraldeide, abbiamo ottenuto spesso una frazione bollente tra 80 e 90° alla pressione di cm. 10 di Hg, i cui dati d'analisi si avvicinano sensibilmente a quelli voluti per il corpo che cercavamo. La purificazione però ci è riuscita finora difficile, forse perchè è un corpo facilmente decomponibile. Ritourneremo ad occuparcene in altro lavoro.

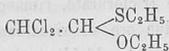
Azione del mercaptane.

Bicloromonotioacetale.



Quantità equimolecolari d'etere triclrorurato e mercaptane etilico vennero riscaldate a ricadere a bagno maria: dopo pochi minuti incominciarono a svolgersi lentamente fumi di HCl, che continuarono anche dopo 11 ore di ebollizione, nel qual tempo la volatilità del liquido andò sempre diminuendo, sino a tal punto che anche immergendo il pallone in acqua bollente nulla ricadeva. Il liquido giallo-rossastro ottenuto fu distillato a pressione ordinaria sino a 190° — e non si riuscì a separare alcun prodotto definito — e il residuo a pressione rarefatta: così tra 110-125° a mm. 20-30 di Hg si

raccoglie una discreta frazione, la quale all'analisi diede risultati concordanti per quelli richiesti per l'acetale misto ossigenato solforato:



Difatti: Sostanza gr. 0,3395: AgCl gr. 0,4796

Sostanza gr. 0,2360: BaSO₄ gr. 0,2650.

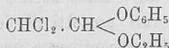
	Trovato %	Calcolato per C ₆ H ₁₂ OCl ₂ S
Cl	34,92	34,91
S	15,42	15,79

Per la scarsa quantità di prodotto, di cui abbiamo potuto disporre, non ne abbiamo potuto continuare lo studio, per osservare principalmente se esso si comportasse col riscaldamento prolungato come gli acetali misti ossigenati soltanto.

Descriveremo in altra Memoria l'azione dell'idrogeno solforato, la quale, diremo fin da ora, si svolge alquanto lentamente anche a caldo.

Azione del fenato sodico.

Etilfenildicloroacetale.



Siamo riusciti a prepararlo nel miglior modo non per azione diretta del fenolo, bensì facendo agire in soluzione nella benzina anidra l'etere triclorurato sul fenato sodico anidro, che preparammo secondo le indicazioni di De Forcrand (1), e riscaldando per circa un'ora. Il prodotto della reazione fu lavato prima con acqua per asportare il cloruro sodico formatosi, poi con soluzione diluita d'idrato sodico, per asportare il fenolo rimasto inalterato, e finalmente di nuovo con acqua. Il liquido di colorito rosso-bruno, così ricavato, disseccato su cloruro di calcio, venne distillato a pressione ridotta: tra 165-170° a 40 mm. di Hg, si ottenne una frazione abbondante, i cui dati d'analisi corrisposero a quelli della formola sopra indicata.

I. Sostanza gr. 0,3190: CO₂ gr. 0,5970, H₂O gr. 0,1539.

II. Sostanza gr. 0,2680: AgCl gr. 0,3321.

III. Sostanza gr. 0,3142: AgCl gr. 0,3905.

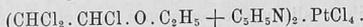
	Trovato %			Calcolato per C ₁₀ H ₁₂ O ₂ Cl ₂
	I.	II.	III.	
C	51,04	—	—	51,07
H	5,39	—	—	5,15
Cl	—	30,64	30,72	30,17

(1) Ann. de Ch. et de Phys., 30, 60 (1893).

Quest'acetale reagisce energicamente con acido nitrico, si combina col bromo dando un composto solido bianco, decolora il permanganato potassico. È insolubile in acqua, solubile in alcool e si decompone facilmente, anche se conservato in vaso chiuso e al riparo dalla luce.

Azione della piridina.

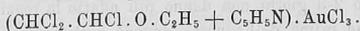
Facendo reagire la piridina sull'etere triclорurato (1 mol.: 1 mol.) in soluzione d'etere assoluto, si ha la formazione lenta di un precipitato rosso oleoso, che, separato, lavato con etere e sciolto in acqua, dà con cloruro di platino un precipitato giallo-aranciato, polverulento. Questo, purificato dall'acido cloridrico diluitissimo, cristallizza in finissimi aghi dello stesso colore, riuniti in mammelloni, p. f. 208-209° con decomposizione. L'analisi ha condotto alla formola seguente (1):



Gr. 0,3013 di sostanza diedero gr. 0,0685 di Pt.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$
Pt	22,73	22,93

Lo stesso precipitato oleoso trattato in soluzione acquosa con cloruro d'oro, fornisce un bel precipitato giallo, pesante, che purificato in maniera uguale, fonde a 92-93° e corrisponde alla formola:



Gr. 0,2534 di sostanza diedero gr. 0,0900 di Au.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Au}$
Au	35,51	35,21

Facendo agire la chinolina sull'etere triclорurato nelle medesime condizioni della piridina, si ha un precipitato bianco sporco, il quale in breve diventa giallo e si deposita sulle pareti e sul fondo sotto forma di ciuffi cristallini. Esso però non è altro che cloridrato di chinolina, come ci ha mostrato il cloroplatinato (giallo-cromo, lunghi aghi p. f. 224° con decomposizione e Pt trovato 27,08 %). calcolato per $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 27,67 % (2).

Un prodotto d'addizione del triclорoetere con la chinolina non fu rintracciato nemmeno nelle acque madri eterree.

(1) Un composto d'addizione analogo abbiamo pure ora ottenuto, in una prova preventiva, con l'etere etilico biclorurato di Lieben $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, che nelle stesse condizioni dà un bel precipitato giallo debolmente aranciato, p. f. 195-200°, l'analisi del quale ci condusse alla formola $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Vedi inoltre altri composti analoghi: Litherscheid, Annalen, 330, 118 e Odde e Cusmano, Gazz. chim. ital., 35, I, 54.

(2) Beilstein, Handb. org. Ch., III, Auf., IV, 248.