

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

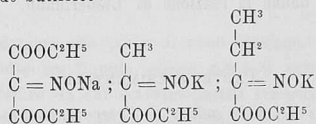
1905

Chimica. — *Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri.* Nota di C. ULPANI e G. A. RODANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In prosecuzione agli studi sull'accoppiamento degli anioni nell'elettrolisi dei sali degli eteri organici, abbiamo voluto tentare se anche nel gruppo dei nitroso-eteri avvenisse questa sintesi elettrolitica.

Perciò abbiamo sottoposto all'elettrolisi i sali dell'etere ossimido-malonico, dell'etere α -ossimido-propionico e dell'etere α -ossimido-butyrico.

Di questi eteri furono portati all'elettrolisi le soluzioni dei sali: sale sodico dell'etere ossimido-malonico, sali potassici degli eteri α -ossimido-propionico ed α -ossimido-butyrico:



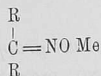
E crediamo di esser giunti ai tre composti elettrosintetici dovuti all'accoppiamento elettrolitico degli anioni degli eteri accennati, per i seguenti fatti:

In primo luogo l'aspetto fisico dei composti ottenuti dopo l'elettrolisi è diverso da quello degli eteri che si sottoponevano alla corrente elettrica: tranne l'etere ossimido-malonico, che è liquido anch'esso, l'etere α -ossimido-propionico e l'etere α -ossimido-butyrico sono ambedue cristallini: il primo fonde a 94°, il secondo a 51°. I prodotti da noi ottenuti dopo l'elettrolisi sono tutti e tre oleosi e non cristallizzano in nessun modo. Inoltre, durante l'elettrolisi non avviene sviluppo visibile d'ossigeno al polo positivo, ciò che dimostra come avvenga ovunque l'elettrosintesi, essendo questa mancanza d'ossigeno fenomeno proprio dei processi elettrosintetici in cui per la copula degli anioni al polo positivo è impedita un'ulteriore azione dell'anione sul solvente.

Di più, gli eteri di partenza sono solubilissimi in alcali, dando i loro sali, mentre i nuovi prodotti sono assolutamente insolubili in alcali. Gli eteri di partenza, come ossimido-composti, non danno luogo alla reazione di Liebermann, mentre i nuovi prodotti danno questa reazione in modo evidentissimo.

Ora, come si sa, la reazione di Liebermann è caratteristica dei veri nitroso-composti, cioè di quei composti che contengono il gruppo NO attaccato ad un carbonio che non ha alcun atomo mobile d'idrogeno.

Quindi bisogna ammettere che i composti del tipo:



sotto l'azione della corrente elettrica si scindano nel metallo che va al polo negativo, con sviluppo d'idrogeno, ed in un anione:



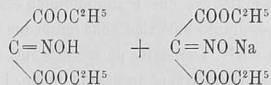
che va al polo positivo.

Al polo positivo gli anioni si saldano due a due, dando luogo a composti in cui non v'è più idrogeno ossimidico, e che quindi sono incapaci di dar sali, ed invece danno la reazione di Liebermann.

PARTE SPERIMENTALE.

Elettrolisi del sale sodico dell'etere ossimido-malonico.

La preparazione dell'etere ossimido-malonico si è fatta seguendo il metodo di Bouveault e Wahl Wall, consistente nel far passare una corrente di nitrito di metile secco in una soluzione di malonato sodico d'etile. Per la soluzione che dovevamo sottoporre all'azione della corrente elettrica, ci siamo serviti del sale acido di sodio:



che, come indicano gli autori (1), si ottiene abbandonando a se stesso il residuo ottenuto dalla distillazione a pressione ridotta dell'alcool usato nella preparazione. Questo sale acido, quando si scioglie in acqua, abbandona un residuo oleoso, che a sua volta si discioglie quando si aggiunga all'acqua la richiesta quantità di soda.

Di questo sale se ne faceva una soluzione acquosa al 5% e questa soluzione si sottoponeva all'azione della corrente elettrica.

La cella elettrolitica era costituita da un semplice Becker, in cui erano immersi due elettrodi di platino. L'intensità della corrente era di 0,2 a 0,25 ampères.

(1) Comptes Rendus, 1903, 137, pag. 196-198.

Primo fenomeno avvertito nell'elettrolisi fu che mentre al polo negativo avveniva un energico sviluppo d'idrogeno, al polo positivo non avveniva visibile sviluppo d'ossigeno.

A mano a mano che progrediva l'elettrolisi, apparivano nell'elettrolita delle goccioline oleose, giallo-verdastre, che andavano mano a mano aumentando e finivano per raccogliersi in grosse gocciole al fondo del Becker.

L'elettrolita veniva filtrato su un piccolo filtro, ove rimaneva l'olio, questo veniva sciolto in etere, e in un piccolo separatore, dibattuto su acqua ammoniacale.

Dopo separazione ed evaporazione dell'etere, l'olio era seccato in essiccatore, su acido solforico.

Abbiamo tentato di ottenerlo allo stato cristallino, ma ciò non è stato possibile. Né col tempo né col raffreddamento prolungato (neppure con un miscuglio di ghiaccio e sale) abbiamo potuto ottenere il minimo accenno di cristallizzazione.

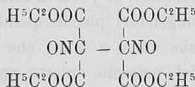
Pertanto procedemmo alle prove di identificazione.

Il nuovo prodotto era liquido, oleoso come il primitivo, ma, mentre l'etere ossimido-malonico da cui eravamo partiti era solubilissimo in alcali, questo nuovo olio era in essi affatto insolubile.

L'etere ossimido-malonico non dava alcuna colorazione con fenolo ed acido solforico, mentre questo nuovo prodotto dava un'intensissima colorazione rossa, che con alcali diventava bleu. E questa reazione di Liebermann, caratteristica dei veri nitroso-composti indicava chiaramente come dall'ossimido-malonico si fosse giunti ad un vero nitroso-composto con scomparsa dell'idrogeno mobile, ossimidico, e che quindi, per elettrosintesi, si fosse venuti dalla formula



alla nuova formula appaiata



Una determinazione di azoto ha dato i seguenti numeri:

gr. 0,2942 di sostanza dettero cm³ 20 di N alla temp. di 20° 5 ed alla pressione di mm. 763.

Calcolato per			
$\text{H}^5\text{C}^2\text{OOC}$	COOC^2H^5		Trovato
$\text{ON} - \text{C} - \text{C} - \text{NO}$		N % = 7,42	7,78
$\text{H}^5\text{C}^2\text{OOC}$	COOC^2H^5		

Elettrolisi del sale potassico dell'etere α -ossimido-propionico.

L'etere α -ossimido-propionico è stato preparato, seguendo il metodo di Lepercq (1), sciogliendo 100 gr. di etere etil-bromo-propionico in 300 gr. di alcool ed aggiungendovi una soluzione di 100 gr. di nitrito sodico in 300 gr. d'acqua. Il tutto veniva lasciato in riposo, per 10 giorni, alla temperatura del laboratorio. Trascorso questo tempo si versava il liquido in una grande bacinella e si abbandonava il liquido all'evaporazione spontanea. Si separava dopo qualche tempo un olio che tosto si rapprendeva in una massa cristallina trasmettendo la cristallizzazione a tutta la massa liquida. Qui l'autore consiglia di riprendere il miscuglio, diventato secco, con 3 o 4 volte il suo peso d'etere e di svaporare quindi l'etere all'aria e poi in stufa. Noi abbiamo invece preferito, con evidente risparmio di tempo, di sciogliere il miscuglio accennato, ripetutamente in acqua bollente sino a completa dissoluzione dell'olio che si separa. Abbiamo ottenuto un magnifico composto cristallino, della stessa forma cristallina dall'autore indicata (aghi) e fondente a 94° come quello ottenuto dall'autore.

L'etere α -ossimido-propionico è insolubile in acqua, non poteva quindi, come tale, esser portato all'azione della corrente elettrica. D'altra parte la preparazione del sale sodico è piuttosto lunga e delicata ed il composto è instabile. Abbiamo preferito fare il sale potassico:



ma anzichè procedere alla preparazione del sale potassico e di portarne poi la soluzione alla corrente, con pericolo che per il K che si separava avvenisse una saponificazione dell'etere, si portava alla corrente elettrica lo stesso etere sospeso in acqua, aggiungendovi piccole quantità (circa $\frac{1}{10}$ del richiesto) di carbonato potassico. Sicchè mano a mano che procedeva l'elettrolisi e si liberava al polo negativo del potassio, questo andava gradatamente combinandosi all'etere formandone via via il sale potassico.

La cellula elettrolitica, come per l'etere ossimido-malonico, era anche qui costituita da un Becker in cui erano immersi due elettrodi di platino.

La concentrazione dell'elettrolita era del $2\frac{1}{2}$ per cento, e l'intensità della corrente che si faceva passare durante l'elettrolisi variava dai 0,2 ai 0,25 ampères.

(1) Bull. III serie, vol. XI, pag. 295.

Anche qui, primo fenomeno avvertito durante l'elettrolisi, fu energico sviluppo d'idrogeno al polo negativo, nessun sviluppo d'ossigeno al polo positivo.

Col procedere dell'elettrolisi, l'etere solido in sospensione nell'acqua, gradatamente scompariva, mentre in seno all'elettrolita apparivano delle goccioline oleose, giallo-verdi, che aumentavano mano a mano raccogliendosi in fine in grosse gocciolate al fondo del Becker. Questo prodotto oleoso si raccoglieva filtrando l'elettrolita su un piccolo filtro ove rimaneva l'olio. Questo veniva sciolto in etere e poi dibattuto, in separatore, con acqua ammoniacale. Separato quindi ed evaporato lentamente l'etere, l'olio residuo era seccato in essiccatore su acido solforico.

Anche questo composto, come quello che si otteneva dall'elettrolisi del sale sodico dell'etere ossimido-malonico, non si è potuto ottenere cristallino nè col tempo, nè ricorrendo a raffreddamento con miscugli frigoriferi.

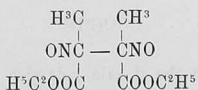
Però questa grande differenza dell'aspetto fisico dei due composti, quello di partenza e quello ottenuto dopo l'elettrolisi, già ci indicava chiaramente che eravamo in presenza di un composto nuovo. In fatti l'etere α -ossimido-propionico, come abbiamo ricordato, è benissimo cristallizzato in aghi che fondono a 94° mentre questo nuovo composto non può ottenersi se non allo stato oleoso.

Inoltre l'etere α -ossimido-propionico è solubile in alcali dando i rispettivi sali, il nuovo prodotto è assolutamente insolubile in alcali.

L'etere α -ossimido-propionico non dà la reazione di Liebermann, mentre il nostro composto dà questa reazione in modo evidentissimo. Si è dunque passati da un ossimido-composto ad un vero nitroso-composto. La comparsa della reazione di Liebermann dimostra evidentemente che l'idrogeno ossimidico è scomparso. Possiamo dunque dire che dalla formula



siamo passati alla nuova formula:



dovuta all'accoppiamento elettrolitico degli anioni dell'etere α -ossimido-propionico.

Di questo composto è stata fatta una determinazione d'azoto:
gr. 0.3165 di sostanza dettero cm³ 30,6 di N alla temperatura di 24° ed alla pressione di 758,5 mm.

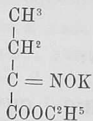
Calcolato per	Trovato
$\begin{array}{c} \text{H}^{\circ}\text{C} \quad \text{CH}^{\circ} \\ \quad \\ \text{ONC} - \text{CNO} \\ \quad \\ \text{H}^{\circ}\text{C}^{\circ}\text{OOC} \quad \text{COOC}^{\circ}\text{H}^{\circ} \end{array}$	N % = 10,76 10,75

Elettrolisi del sale potassico dell'etere α -ossimido-butirrico.

Per la preparazione dell'etere α -ossimido-butirrico ci siamo serviti del metodo di Lepercq (1). Abbiamo disciolto 100 gr. di etere α -bromo-butirrico in 300 gr. d'alcool e v'abbiamo aggiunto una soluzione di 100 gr. di nitrato-sodico in 300 gr. d'acqua. Qui abbiamo introdotto una lieve modificazione al metodo di Lepercq. L'autore consiglia che, dopo un riposo di 15 giorni, si distilli il prodotto a pressione ridotta, in modo da eliminare la maggior parte d'alcool. Allora si separa un liquido oleoso che dapprima rifiuta di cristallizzare, si distilla nel vuoto ottenendo un prodotto nuovamente oleoso che resta per gran tempo sopraffuso e che non cristallizza se non provocando la cristallizzazione col porre una goccia del liquido oleoso su un vetrino da orologio e, allorchè questa si è rappresa in massa, versandola nel prodotto totale.

Noi invece, dopo aver lasciato per 15 giorni in riposo il miscuglio primitivo, come Lepercq indica, lo abbiamo subito abbandonato ad evaporazione diretta ottenendone in assai breve tempo, e con ottimo rendimento, un prodotto magnificamente cristallizzato, e che, per successiva cristallizzazione dall'acqua, dava un punto di fusione costante a 51°, come era indicato.

Di quest'etere abbiamo portato alla corrente elettrica la soluzione del sale potassico:



anche qui facendo in modo che il sale potassico si formi mano a mano che procede l'elettrolisi: cioè, come nel caso dell'etere α -ossimido-propionico, si porta alla corrente l'etere ossimido-butirrico cristallino in sospensione nel-

(1) Bull. III serie, vol. XI, pag. 884.

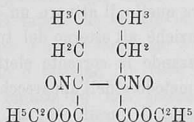
l'acqua con l'aggiunta di circa $\frac{1}{10}$ della quantità richiesta di carbonato potassico.

La cellula elettrolitica è sempre il solito Becker in cui pescano due elettrodi di platino: la concentrazione dell'elettrolita è del 2,5 % e l'intensità della corrente 0,2 — 0,25 ampères.

Anche in questa elettrolisi si verificano i soliti fenomeni: abbondante sviluppo d'idrogeno al polo negativo contro minimo sviluppo d'ossigeno al polo positivo. L'etere solido, col procedere dell'elettrolisi scompare, ed appaiono invece delle goccioline oleose, di color giallo tendente al verde, che si riuniscono in grosse goccioline in fondo al Becker.

Questo prodotto oleoso si raccoglie su un piccolo filtro, si scioglie in etere e la soluzione eterea si distilla in separatore su acqua ammoniacale: si separa e si evapora l'etere e quindi l'olio residuo si secca in essiccatore su acido solforico.

Anche qui crediamo che questo prodotto sia il prodotto elettrosintetico



dovuto all'accoppiamento elettrolitico degli anioni dell'etere α -ossimido-butirrico, per le medesime ragioni che abbiamo citato per le elettrosintesi degli eteri ossimido-malonico ed α -ossimido-propionico. L'aspetto fisico del nuovo prodotto è diverso da quello dell'etere α -ossimido-butirrico, mentre questo è cristallino e fonde a 51°, il prodotto dell'elettrolisi è liquido e non accenna a cristallizzare nemmeno se raffreddato con un miscuglio di acqua e sale. L'etere α -ossimido-butirrico non dà la reazione di Liebermann, mentre il nuovo prodotto presenta questa reazione propria dei veri nitroso-composti.

Inoltre il fenomeno della mancanza d'ossigeno durante l'elettrolisi ci indica come un processo elettrosintetico sia realmente avvenuto.

Del nuovo prodotto abbiamo fatto una determinazione d'azoto:

gr. 0,3271 di sostanza dettero cm^3 27,6 di azoto alla temperatura di 25°,5 ed alla pressione di 758 mm.

Calcolato per

