

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

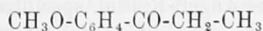
Chimica. — *Sui 1-ossimetil-p-fenil-1-2-propilenglicoli stereoisomeri* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

Nella Nota pubblicata col dott. Nardacci: *Sull'ossidazione mediante soluzione acquosa di acetato mercurico dell'acetolo* (2) mi riservavo lo studio completo di questa reazione, studio che si rendeva necessario in seguito alla pubblicazione dei sigg. E. Varenne ed L. Godefroy (3), i quali nell'azione della soluzione alcoolica di idrato potassico sul dibromoacetolo avevano ottenuto un glicole oleoso, bollente a 245°-250°, da loro rappresentato colla formola



e che nelle proprietà fisiche differenziava da quello descritto dal dott. Nardacci e da me nella Nota sopracitata.

L'anno passato avevo incaricato il dott. Paolini di rifare le esperienze dei sigg. Varenne e Godefroy, perchè era mia intenzione di ripetere con maggior quantità di sostanza l'ossidazione aceto-mercurica dell'acetolo, per ricercare se veramente in questo processo di ossidazione si formasse il glicole isomero descritto dai due chimici francesi, ma circostanze indipendenti dalla mia volontà, ritardarono la pubblicazione di tali esperienze le quali portavano a risultati differenti da quelli ottenuti da V. G. Il dott. Paolini, variando la concentrazione della soluzione alcoolica di idrato potassico e quella dell'alcool adoperato per disciogliere il dibromoacetolo preparato secondo le prescrizioni del Ladenburg (4) e del Gunthert (5), non potè ottenere in questa reazione il glicole descritto, ma sempre ebbe il chetone che pei caratteri fisici proprii, come per quelli dell'ossima e del semicarbazone coincidono con quelli del chetone che il Wallach ottenne per azione del metilato sodico sullo stesso dibromoacetolo e ch'egli rappresenta colla formola



dell'etil-anisil-chetone, perchè l'ossima di esso coll'acido solforico dà acido propionico.

Sono ora riuscito ad ottenere e separare nell'ossidazione aceto-mercurica dell'acetolo i due glicoli stereoisomeri che si formano nel processo, ma nessuno dei due presenta i caratteri del glicole di V. e G., perchè entrambi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico dell'Università di Roma.

(2) Gazz. chim. Ital., 1906, pag. 257, I°.

(3) Comp. Rend., 1905, 140.

(4) Liebig, 5 Ann. Sup. 8, 94.

(5) Journ. fur. prak. Ch. [2], 52, 198.

sono sostanze solide cristallizzate; uno, che ho già descritto col dott. Nardacci, cristallizza in piccoli aghetti raggruppati a mammelloni, e riscaldato in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 89° e fonde a 98°, ed è una miscela, come si vedrà nella parte sperimentale, del glicole che chiamerò β , cristallizzato in belle laminette splendenti raggruppate, che fonde a 114-115°, e di un nuovo stereoisomero che chiamerò α . Quest'ultimo glicole nuovo cristallizza dall'acqua sotto forma di idrato $C_{10}H_{14}O_3 \cdot 3H_2O$ in prismi appiattiti e aggruppati, fusibile a 30-31°. All'aria perde rapidamente l'acqua di cristallizzazione e senza cambiare aspetto, quando è anidro, fonde a 62-63°.

Se si prepara il derivato diacetico del glicole α e si saponifica si ottiene una miscela, dalla quale per cristallizzazione frazionata dall'acqua acidulata con acido acetico, si ottiene una frazione che fonde verso 108°, cominciando a dar segno di rammollimento a 85°, e le acque madri lasciano un residuo che disseccato nel vuoto fonde fra 65° e 85°; queste diverse frazioni presentano naturalmente la stessa composizione, il che dimostra che nell'eterificazione e successiva saponificazione il glicole α si è trasformato parzialmente nello stereoisomero β .

Avrei desiderato completare queste ricerche prima di pubblicarle, ma una notizia del sig. Tiffeneau comparsa nel Bulletin de la Société chimique de France, pubblicato il 20 febbraio e che ho ricevuto il 14 marzo, mi obbliga a rendere di pubblica ragione in modo sommario lo studio ancora incompleto di queste sostanze.

Il sig. Tiffeneau in collaborazione col sig. Daufresne ha studiato l'azione dell'acido solforico ad $\frac{1}{5}$ sopra certi glicoli aromatici per indagare l'azione del radicale arile nella disidratazione e dice che il glicole dato dall'anelolo, di cui non descrive per ora le proprietà, dà con tale mezzo disidratante l'acetone anisico e non l'aldeide p-metossiiodrocinnamica ch'io, col dott. Paolini ottenni colla disidratazione con piccole quantità di cloruro di zinco, aldeide che noi avevamo allora caratterizzata coll'analisi del sale di rame dell'acido ossamico dato colla reazione Angeli-Rimini, specifica delle aldeidi. La divergenza fra il risultato esposto sommariamente dal Tiffeneau ed il mio verrà certamente chiarita dalle ulteriori esperienze che sto facendo sui due glicoli stereoisomeri, ma intanto per prendere data, pubblico i risultati finora ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

(Esperienze del dott. V. Paolini e dott. G. De-Conno).

Il bibromoanelolo adoperato venne preparato colle prescrizioni del Ladenburg e del Gunthert e depurato per successive cristallizzazioni dall'etere di petrolio fino a punto di fusione costante 67°. La determinazione del bromo del preparato ci assicurò della sua purezza.

Gr. 0,1552 sostanza secca nel vuoto su acido solforico, bruciati con calce richiesero cm^3 $10,1 \frac{\text{N}}{10} \text{A}_9 \text{Ag NO}^3$.

	Trovato	Calc. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$
Br %	52,03	51,93

L'azione della soluzione alcoolica d'idrato potassico sul dibromoanetolo si fece nelle seguenti condizioni: gr. 20 dibromoanetolo sciolti in gr. 40 di alcool 95° si fecero bollire a ricadere per 3-4 ore con una soluzione di gr. 7,5 di idrato potassico all'alcool sciolti in cm^3 75 di alcool a 90° , indi si distillava l'alcool a b. m. ed il residuo si diluiva con 3 a 4 volumi di acqua e si distillava in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passa un olio colorato leggermente in giallo, che viene estratto con etere e che liberato dal solvente, rimane sotto forma di un olio che distilla tra $140-141^\circ$ alla pressione di 10 mm.

Analisi:

gr. 0,2018 sostanza	CO_2 gr. 0,536	H_2O gr. 0,1332.
	Trovato %	C = 72,45 H = 7,33
Calc. p.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	73,17 7,31
" "	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	65,93 7,69

Il prodotto che si forma nella reazione non è quindi un glicole $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, ma la sua anidride $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Siccome i sigg. V. e G. non danno dettagli nella loro Nota, nè sulla concentrazione della soluzione alcoolica di idrato potassico, nè della soluzione idroalcoolica del dibromoanetolo si variarono queste concentrazioni, ma sempre si ottenne lo stesso composto anidridico.

Così pure variando le condizioni di temperatura, cioè riscaldando per due ore a $40-50^\circ$ la miscela idroalcoolica delle due sostanze si ha una reazione incompleta, perchè l'aggiunta dell'acqua, dopo aver separato l'alcool per distillazione, fa precipitare un olio che distillato in corrente di vapore risulta egualmente costituito dall'anidride del glicole, inquantochè dà col cloridrato di semicarbazide il semicarbazone, ma mista a bromoanetolo inalterato.

La depurazione dell'olio sopra analizzato si fa nel modo seguente: si fanno bollire a ricadere per 3-4 ore gr. 10 dell'olio con 100 gr. di soluzione acquosa di acido solforico al 20 %, indi si decanta lo strato acido acquoso e si lava ripetutamente lo strato oleoso disciolto in etere con soluzione di carbonato sodico indi con acqua ed infine si dissecca l'etere con cloruro di calcio fuso e si distilla il solvente.

Rimane un olio denso, colorato in giallo, che bolle senza decomposizione a $266-267^\circ$ alla pressione di 757 mm. Nella distillazione non si os-

serva alcuna decomposizione con eliminazione di acqua, nè la formazione di sostanza irritante simile all'acroleina come dicono i due chimici francesi.

La sostanza depurata dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,188 sostanza	CO ₂ gr. 0,4895	H ₂ O gr. 0,121.
Trovato	C = 72,95	H = 7,34
Calc. C ₁₀ H ₁₂ O ₂	73,17	7,31

La sostanza è un liquido di odore aromatico che ricorda l'acetofenone, colorato leggermente in giallo: $D_{15}^{15} = 1,079$; $N_D^{15} = 1,5477$. Raffreddata con ghiaccio si raggiglia in una massa solida costituita da lamelle splendenti, fusibili a 26-27°.

Col cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico dà un semicarbazone cristallizzato che fonde a 174° e coll'idrossilamina un ossima fusibile a 74°, perciò il composto C₁₀H₁₂O₂ è l'ansilchetone di Wallach e come acetone non dà la reazione aldeidica di Angeli-Rimini e difatti trattata la sua soluzione alcoolica alcalina coll'acido benzolsolfidrossilamminico di Piloty

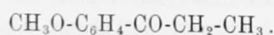


non dà luogo alla formazione del sale di rame di un acido idrossamico, nè alla colorazione rosso-viola del suo sale ferrico.

La conclusione di queste esperienze è che nelle condizioni nelle quali s'è operato, che apparentemente sono le condizioni nelle quali hanno operato i sigg. Varenne e Godefroy, l'azione della soluzione alcoolica di idrato potassico sul dibromoanetolo non dà luogo alla formazione del glicole



ma invece a quella dell'ansilchetone



II.

Ossidazione aceto-mercurica dell'anetolo.

L'ossidazione dell'anetolo colla soluzione acquosa di acetato mercurico si fece nelle stesse condizioni di quelle descritte nella mia Memoria (¹), soltanto la miscela si lasciò alla temperatura estiva durante tre mesi, dal luglio all'ottobre, così in gran parte l'acetato mercurioso formatosi in prima fase di reazione s'era ridotto a mercurio. Si lavorarono circa gr. 500 di anetolo suddivisi in 10 boccie. Le acque filtrate che ascendevano a circa 9 litri si

(¹) Gazz. chim. loc. cit.

svaporarono a blando calore fino a circa 1500 cm³, indi vennero estratte quattro volte con tre volumi di etere e si osservò che nelle prime due estrazioni il residuo della distillazione dell'etere rimaneva sotto forma di uno sciroppo, nella terza estrazione il residuo assumeva forma solida e nella quarta estrazione era in quantità insignificante.

Si ridisciolse la parte estratta in etere e la soluzione eterea si agitò con carbonato sodico ed acqua fino a reazione alcalina, indi con acqua distillata ed infine la parte eterea filtrata venne distillata. Rimase come residuo un olio giallo che lentamente cristallizzò, assumendo la massa consistenza butirrosa: la quantità di questo residuo è circa gr. 550. Dopo due o tre settimane di soggiorno in essiccatore ad acido solforico, la massa butirrosa venne spalmata su mattonelle porose e dopo altre tre settimane la massa aveva assunto la consistenza della cera. Si raschiò dalle mattonelle la parte solida e si ricristallizzò ripetutamente dall'alcool a 95° bollente. Dopo una serie di ripetute cristallizzazioni, si ottenne il glicole prima descritto col dott. Nardacci, cristallizzato in piccoli aghi microscopici aggruppati, che dall'acqua bollente cristallizza anche in lamine splendenti sovrapposte, che fondono così depurate a 114-115° (term. di Anschutz). Il punto di fusione prima dato di 98° con inizio ad 89° si riferisce ad una miscela coll' isomero che fonde, come si vedrà appresso, a 62-63°.

All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1946 sostanza	CO ₂ gr. 0,4665	H ₂ O gr. 0,1359.
Trovato	C = 65,37	H = 7,75
Calc. C ₁₀ H ₁₄ O ₃	65,93	7,69.

Le acque madri alcooliche concentrate depositano miscele cristalline con punti di fusione fra 60° e 100°, ed infine le ultime acque madri svaporate a b. m. lasciano un abbondante residuo sciropposo che lentamente si concreta in una massa cerosa, dura, dalla quale si isola l'altro isomero nel modo seguente.

Si spappola la massa cerosa con acqua fredda in un mortaio comprimendola con un pestello in modo da disfare i grumi solidi; poco a poco la massa si fluidifica e si trasforma in un sciroppo denso giallo attaccaticcio, che non si discioglie nell'acqua fredda. L'acqua filtrata e concentrata a bagno maria lascia depositare col raffreddamento il nuovo glicole, cristallizzato in lamine aggregate, splendenti e contenenti 3 mol. di acqua di cristallizzazione. L'esaurimento della massa cerosa si ha dopo tre a quattro trattamenti con 6 a 10 volumi di acqua per volta. La determinazione dell'acqua di cristallizzazione del nuovo glicole bisogna farla asciugando il prodotto rapidamente fra carta, perchè esso la perde facilmente all'aria. Due determinazioni fatte in condizioni di asciugamento un po' diverse dettero il seguente risultato:

- I. Gr. 1,7694 sostanza asciugata rapidamente fra carta bibula perdettero nell'essiccatore ad acido solforico gr. 0,4077 di acqua.
 II. Gr. 1,1353 sostanza asciugata su mattonella all'aria perdettero nell'essiccatore ad acido solforico gr. 0,2053 di acqua, ossia in 100 p.

	I	II	Calc. p. 2H ₂ O	3H ₂ O
H ₂ O	23,04	18,08	16,51	22,88.

Da ciò risulta che il composto che si deposita dalla soluzione acquosa concentrata ha la composizione espressa dalla formola C₁₀H₁₄O₃ · 3H₂O e nell'asciugamento all'aria perde un po' della sua acqua di cristallizzazione.

Il glicole idratato fonde fra 30-31°, ma nello stesso tempo si elimina un po' di acqua, perchè ridiventato solido il suo punto di fusione completa s'è innalzato di parecchi gradi.

L'analisi del glicole anidro dette il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1737 dettero CO₂ gr. 0,4185 H₂O gr. 0,1235.

Trovato	C = 65,71	H = 7,89
Calc. C ₁₀ H ₁₄ O ₃	65,93	7,69.

Questo nuovo glicole dell'inetolo che differenzierò col prefisso α per distinguerlo da quello β ottenuto prima non completamente puro col dottore Nardacci, cristallizza in aghi bianchi aggruppati che fondono a 62-63°, quando vengono riscaldati rapidamente; se il riscaldamento è lento (1° in 30'') il glicole comincia a raggrumarsi a 58°. fra 62-63° fonde in massima parte, rimane un piccolo residuo di modo che la massa diventa limpida solo a 68°. Queste oscillazioni, osservate con un termometro di Anschutz, dimostrano che il glicole α tende per azione del calore a trasformarsi parzialmente nel glicole β .

Dalla parte sciropposa ultima che contiene una certa quantità di mercurio non si potè isolare finora che resine peciose, dopo aver precipitato il mercurio con idrogeno solforato.

Le mattonelle, che hanno assorbito la parte sciropposa della massa primitiva, vennero estratte con etere in apparecchio Soxhlet; separato l'etere colla distillazione rimase uno sciroppo giallo, vischioso, che poco a poco si concreta in una massa cerosa, che trattata nello stesso modo con acqua fredda dà una nuova quantità di glicole α cristallizzato con 3 mol. acq. e rimane una sostanza peciosa che contiene come l'altra una certa quantità di mercurio e dalla quale finora non potei isolare niente di definito.

Nella lavorazione del prodotto di ossidazione greggio, ho potuto seguire solo approssimativamente le quantità dei due glicoli, ma non credo essere lungi dal vero ritenendo che essi si formino in quantità quasi eguali, perchè ho potuto avere circa 40 gr. di glicole β e circa 120 gr. di glicole α , più un centinaio di grammi di miscela nella quale predomina il β glicole.

Trasformazione incompleta del α in β glicole.

Gr. 5 di α glicole secco si addizionarono di cm^3 . 12 di anidride acetica e si riscaldarono a ricadere. Quando tutto il glicole è disciolto succede una viva reazione, passata la quale si lascia la miscela a digerire per 4 o 5 ore ad incipiente ebollizione, indi si distilla a b. m. a pressione ridotta l'acido acetico formatosi e l'eccesso di anidride adoperato. Il residuo oleoso si discioglie in etere e la soluzione si dibatte, sino a reazione alcalina, con carbonato sodico disciolto indi con acqua fino a reazione neutra. Si dissecca l'etere con cloruro di calcio fuso e si distilla il solvente. Il residuo oleoso, appena colorato in giallo, si distilla nel vuoto; passa tutto, alla pressione di 20 mm. a 203° . Si ottennero gr. 6,5 di prodotto puro mentre la quantità calcolata sarebbe gr. 7,3.

Analisi:

gr. 0,2713 sostanza	CO_2 gr. 0,6242	H_2O gr. 0,1668.
	Trovato	C = 62,74 H = 6,83
Calc. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^2$	63,15	6,76.

L'etere diacetico è un liquido incolore, inodoro, vischioso, che raffreddato a -15° diventa denso, non scorrevole, ma rimane trasparente e non accenna a cristallizzare: è solubile nell'alcool.

Si saponificò con un leggero eccesso di alcoolato sodico. L'aggiunta della soluzione di alcoolato (Na gr. 1,2 sciolti in 20-25 cm^3 di alcool assoluto) alla soluzione alcoolica del glicole diacetico (1 vol. di glicole-etere, 2 vol. alcool assoluto) fa rapprendere la soluzione in una massa gelatinosa di minuti cristalli aghiformi. Si aggiungono alcuni centimetri cubi di acqua, e si riscalda per qualche tempo a ricadere fino a completa soluzione, indi si distilla l'alcool ed il residuo si dibatte con etere ed acqua, poi con acido acetico diluito ed infine con acqua. Il residuo solido della distillazione dell'etere si cristallizza frazionatamente dall'acqua acidulata con acido acetico: si ha una prima frazione di cristalli che fondono fra 80° e 92° , e che all'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1851 sostanza	CO_2 gr. 0,4449	H_2O gr. 0,1313,
cioè in 100 p.	Trovato	C = 65,55 H = 7,88
	Calc. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	65,93 7,69.

Questa frazione ricristallizzata fonde a 108° , cominciando a 85° a dare segno di aggrumarsi. L'analisi di essa dette il seguente risultato:

gr. 0,1401 sostanza	CO_2 hr. 0,3388	H_2O gr. 0,0981,
in 100 p.	Trovato	C = 65,95 H = 7,78
	Calc. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	65,93 7,69.

Le acque madri riunite e tirate quasi a secco a b. m. dettero una sostanza che fondeva fra 62° e 85° e che all'analisi dette il seguente risultato:
gr. 0,2146 sostanza CO₂ gr. 0,5172 H₂O gr. 0,1475.

Trovato	C = 65,72	H = 7,63
Calc. C ₁₀ H ₁₄ O ₃	65,93	7,69.

Da queste esperienze si deduce:

1°. Che nell'ossidazione aceto-mercurica dell'anelato si formano due glicoli α e β isomeri C₁₀H₁₄O₃.

2°. Che la loro isomeria è geometrica perchè il glicole α si trasforma parzialmente coll'eterificazione con anidride acetica e successiva saponificazione nel glicole β .

Geologia. — *Fenomeni di abrasione sulle coste dei paesi dell'Atlante.* Nota del Socio straniero THEOBALD FISCHER.

Biologia. — *Sopra un particolare organo di senso delle Salpidae.* Nota del Socio F. TODARO.

Fisiologia vegetale. — *Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazione di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali.* Nota del Socio Corrispondente ITALO GIGLIOLI e di ALFREDO QUARTAROLI.

Biologia. — *L'origine dei barbigli tattili nel genere Mullus.* Nota del Corrispondente dott. SALVATORE LO BIANCO.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.