

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (acido pimelico) (¹).* Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Nel pubblicare i risultati di ricerche eseguite precedentemente sull'azione della corrente elettrica sui sali neutri degli acidi della serie ossalica a catena normale (glutarico, adipico, suberico) (²), ho avuto occasione di mettere in evidenza il fatto che per l'allungarsi della catena carbonica si rendono sempre più complessi i fenomeni secondari dell'ossidazione anodica e si avverano interessanti casi di sintesi, in conseguenza della demolizione dell'anione organico all'atto in cui avviene la sua scarica all'anodo, con formazione di alcoli e di acidi non saturi, dei loro prodotti di eterificazione, di ossiacidi e di lattoni, e di sostanze contenenti il carbonile aldeico e chetonico formatosi in seguito all'azione dell'ossigeno anodico.

Dimostrai allora che mentre per l'acido succinico si ha, secondo le classiche ricerche di Kekulé, formazione di idrocarburo non saturo (etilene) in quantità notevole — il che si interpreta ammettendo la decomposizione della anione $\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot$, con la perdita contemporanea dei due $\text{COO}\cdot$ e formazione di un doppio legame —, un fenomeno analogo, o per meglio dire la formazione di idrocarburi non saturi, si ha molto più difficilmente dagli omologhi superiori, e tanto più difficilmente quanto più si allunga la catena degli atomi di carbonio. Cosicché, mentre in condizioni analoghe l'acido glutarico $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ dà poco propilene, l'adipico $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ dà piccolissime quantità dei due idrocarburi butileni a catena normale e l'acido suberico $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ non dà idrocarburi in quantità apprezzabile.

Potei accertare inoltre che, anche variando le condizioni della elettrolisi, non si ha mai formazione di idrocarburi delle serie alicicliche, vale a dire dei corrispondenti tri-, tetra-, esametilene, la cui formazione si renderebbe verosimile quando i due COO dell'anione uscissero contemporaneamente.

Restava ancora da studiare il caso dell'acido *pimelico* $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, per il quale la chiusura dell'anello aliciclico (penta-

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. scuola super. di agricoltura di Milano.

(²) Rend. Accad. Lincei, vol. XIII, 2° sem. 1904, f. 2.

metilene) dovrebbe presentare il massimo di probabilità. Risulta invece dalle presenti esperienze che neanche in questo caso si ha la formazione dell'anello carbonico, e si separano invece, vicino a piccolissime quantità di idrocarburi non saturi più complessi, l'*etilene* ed il *propilene* ordinario in quantità pressochè eguali.

La decomposizione dell'acido pimelico si fece in cellula speciale, in cui spazio anodico e spazio catodico erano divisi da una membrana di pergamena vegetale: la concentrazione primitiva del sale era di circa 30 %. Il massimo di produzione di idrocarburi non saturi si potè avere con una corrente di densità 0,6-0,7 (agli elettrodi 15 V, temperatura media 35°). In questa reazione dimostra però molta attività l'ossigeno anodico, il quale resta completamente fissato. Si forma anche una certa quantità di CO.

L'assenza assoluta di pentametilene e di idrocarburi isomeri della serie delle olefine, tra i prodotti gassosi della reazione fu accertata con ogni cura, facendo passare il gas in recipienti circondati da miscele frigorifere (ghiaccio e sale, anidride carbonica ed acetone), e, per i liquidi, sottoponendoli a distillazione frazionata (l'olio, che galleggia sulla soluzione a decomposizione inoltrata, lascia distillare le prime gocce sopra 150°, mentre gli idrocarburi in questione dovrebbero bollire a temperature inferiori a 60°).

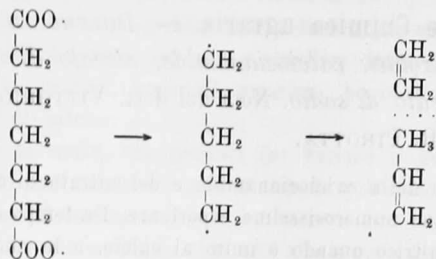
L'etilene ed il propilene furono trattenuti facendoli assorbire dal bromo. Se ne ottennero i bromuri corrispondenti, i quali furono separati abbastanza facilmente ed identificati per il punto di ebollizione, per il peso specifico e per il loro contenuto in bromo.

Quanto alla composizione della soluzione dopo l'elettrolisi e dell'olio formatosi, si dimostra analogia completa con quelli ottenuti dalla elettrolisi del suberato; anche qui si tratta essenzialmente di sostanze appartenenti a serie non sature, che hanno una analoga origine⁽¹⁾. Il liquido riduce già a freddo ed istantaneamente le soluzioni permanganiche, e riduce pure a freddo, ma più lentamente, la soluzione ammoniacale di argento ed il liquido di Fehling; alcoli ed acidi si lasciano facilmente separare con operazioni successive (saponificazione, distillazione in vapor d'acqua, estrazione con etere), una parte si resinifica in soluzione alcalina a caldo, una piccola quantità di sostanza neutra passa in combinazione col bisolfito alcalino.

Se ora tentiamo di dare una spiegazione del modo come si formino etilene e propilene, ci si presenta come prima e più semplice ipotesi la demolizione in due parti del residuo pentametileno proveniente dalla decomposizione dell'anione all'anodo, nel momento in cui quel resto di molecola cerca di assumere un assetto stabile, che risponda alle esigenze della valenza; in questo caso bisogna ammettere la dissociazione ternaria della molecola e la

¹⁾ Vedi loc. cit

fuoriuscita contemporanea dei due COO :



Riesce però difficile in questo caso capire perchè le due valenze libere estreme del gruppo pentametilico non si uniscano tra loro a formare il pentamilene. Si potrebbe allora pensare che la dissociazione avvenga in due fasi, che si seguirebbero rapidamente, lasciando tuttavia il tempo al prodotto della prima fase di avviarsi verso la stabilità. Ciò sarebbe, del resto, in armonia col comportamento degli acidi bibasici i quali, a una certa concentrazione, somigliano agli elettroliti binari, tanto che vale per essi la formola:

$$\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = K \text{ (costante di dissociazione)}$$

ricavata dalla applicazione della legge delle masse alle sostanze, che in soluzione forniscono due sole specie di ioni. Ne risulta dunque, che se la presenza del secondo carbossile rafforza l'acidità e rende quindi più profonda la dissociazione del primo, la carica negativa che l'anione formatosi così riceve, si oppone alla dissociazione del secondo. Si sa inoltre che sul fenomeno della dissociazione ternaria ha grande influenza la posizione reciproca dei due carbossili, e precisamente la vicinanza dei carbossili tra loro difficoltà la dissociazione ternaria. Ed è appunto negli acidi a 5-6 e più acidi di carbonio che i carbossili possono raggiungere la massima vicinanza, come dimostra la loro tendenza alla formazione di anidride. Si sarebbe così tratti ad ammettere che in questi casi la formazione degli idrocarburi segua un processo molto più complicato ed essi traggano origine da sostanze secondarie formatesi nella dissociazione parziale.