

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

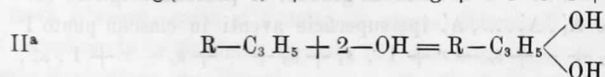
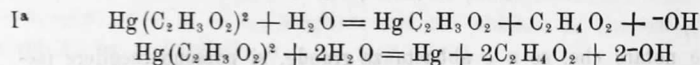
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Sulla separazione dei composti allilici e propenilici delle essenze* (<sup>1</sup>). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota presentata nel giugno dell'anno passato alla società chimica tedesca e pubblicata nei Rendiconti (<sup>2</sup>), F. W. Semmler fa notare, in occasione di uno studio sull'Elemicina ed Isoelemicina, che manca finora ai chimici che si occupano dell'analisi immediata delle essenze naturali, ramo della chimica organica che ha una grande importanza teorica ed industriale, manca ripeto, finora un carattere sicuro che permetta il riconoscimento e la separazione dei composti essenziali contenenti il radicale « C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> » nelle due strutture isomere dell'*allile* e del *propenile*. La stessa mancanza implicitamente rileva H. Thoms (<sup>3</sup>) nel suo pregevole studio sull'essenza di prezzemolo francese. Egli enumera tutte le reazioni e le costanti fisico-chimiche che vennero proposte per distinguere l'isomeria dei due radicali « C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> », ma trascura completamente la reazione *solamente sicura* per questa distinzione. Ai due egregi chimici tedeschi pare sia sfuggita la Nota comprensiva che ho pubblicato nel 1905 nei Rendiconti della società chimica tedesca (<sup>4</sup>), e la Memoria completa pubblicata nel 1905 (<sup>5</sup>) negli Atti dell'Accademia dei Lincei e riprodotta nella Gazzetta chimica italiana del 1906 (<sup>6</sup>). Di questa Memoria i giornali chimici francesi, inglesi e tedeschi dettero un largo sunto e la reazione distintiva da me scoperta, venne anche citata in trattati elementari di chimica organica tedeschi come quello di Richter-Anschutz (<sup>7</sup>).

La mia reazione è basata sull'azione che la soluzione acquosa, satura a freddo, di acetato mercurico esercita sulle due serie di derivati. Mentre i composti *allilici* danno coll'acetato mercurico il prodotto di addizione acetomercurico R-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$  i composti *propenilici* danno i *glicoli* corrispondenti riducendosi l'acetato mercurico a mercurioso ed anche a mercurio, secondo il ciclo di reazioni seguente:



(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica del R. Politecnico di Torino.

(<sup>2</sup>) Berl. ber. T. 41, (1908), 2183.

(<sup>3</sup>) Berl. ber. T. 41, (1908), 2753.

(<sup>4</sup>) Berl. ber. T. 36, 1905, 3575.

(<sup>5</sup>) Atti Acc. Linc. 1905.

(<sup>6</sup>) Gaz. chim. ital. (1906), 36, 237.

(<sup>7</sup>) Richter-Anschutz, Leh. d. org. chem. II, (1905), 347.

Indicavo nella Memoria citata il modo pratico di fare la reazione che per la sua rapidità si presta in molti casi anche ad esperienza di lezione.

Ho studiato ora se le due reazioni potessero anche usufruirsi per la separazione delle due serie di composti e l'esperienza mi ha dimostrato che, se in una mescolanza di composti propenilici ed allilici si fa reagire una quantità limitata di soluzione di acetato mercurico si produce *esclusivamente* il composto aceto-mercurico del derivato allilico ed il derivato *propenilico* rimane inalterato perciò si potrà separare, perchè solubile nell'etere e volatile, distillandolo colla corrente di vapore, mentre il composto aceto-mercurico del derivato *allilico* è praticamente insolubile nell'etere e non volatile colla corrente di vapore. Da questo composto aceto-mercurico, l'idrogeno, svolto con zinco ed idrato alcalino, rimette in libertà il derivato *allilico* che per lo più si recupera colla distillazione in corrente di vapore.

La pratica della separazione è molto semplice. Quantità equimolecolari di composti allilici e propenilici sciolte in 10-12 pesi di etere, si agitano con una soluzione di acetato mercurico 1 = 4 che contenga disciolto un peso molecolare del sale secco; si lascia in riposo in boccia tappata alla temperatura ambiente per 24 ore, indi si decanta e si filtra la parte eterea: la parte acquosa, che potrà essere limpida o tenere sospeso il composto aceto-mercurico del derivato allilico se è insolubile nell'acqua, si estrae una seconda volta collo stesso peso di etere; le due porzioni eterree riunite si lavano con carbonato sodico ed acqua indi si distilla l'etere ed il residuo si cristallizza dall'alcool o si distilla in corrente di vapore a seconda delle sue proprietà.

La parte acquosa, dopo avere scacciato l'etere a bagnomaria, si addiziona di una certa quantità d'idrato sodico commerciale, quantità dipendente da quella del composto organico adoperato (per 5 gr. da 10 a 12 di soda all'alcool commerciale) e si fa reagire con un eccesso di una miscela di zinco granulato e di polvere di zinco, lasciando il tutto a digerire a 70°-80° in un pallone con refrigerante ascendente, indi dopo 8 a 10 ore si distilla in corrente di vapore fino ad esaurimento. Il composto *allilico* passa nel distillato, dal quale si può estrarre con etere.

Nelle esperienze che seguono si ebbero i seguenti risultati:

Dalla miscela di gr. 5 Anetolo e gr. 5 Metilcavicolo si ottennero gr. 3,5 Anetolo e gr. 2,5 Metilcavicolo.

Dalla miscela di gr. 5 Safrolo e gr. 5 Isafrolo si ottennero gr. 2,82 Safrolo e gr. 3,5 Isafrolo.

Dalla miscela di gr. 5 Miristicina e gr. 5 Isomiristicina si ottennero gr. 5 Isomiristicina e gr. 3,6 Miristicina.

Dalla miscela di gr. 5 Apiolo e gr. 5 d'Isapiolo si ottennero gr. 3,85 Isapiolo e gr. 2,64 Apiolo.

*Anetolo e Metilcavicolo.*

L'Anetolo adoperato era un prodotto commerciale; il Metilcavicolo proveniva dalla distillazione frazionata dell'essenza di Dracuncolo e si adoperò la porzione che distillava fra 214-216°.

Gr. 5 di Anetolo e gr. 5 di Metilcavicolo, sciolti in 50-60 cm.<sup>3</sup> di etere vennero agitati per un'ora con una soluzione di acetato mercurico contenente gr. 10.8 di sale secco (1), disciolti in 44-45 cm.<sup>3</sup> di acqua. Dopo 24 ore si separò lo strato etereo e la parte acquosa, nella quale si trovavano dei ciuffi bianchi di acetato mercurioso, provenienti forse da quel piccolissimo eccesso di sale mercurico adoperato, venne nuovamente agitata con 50 a 60 cm.<sup>3</sup> di etere. La parte eterea venne lavata con carbonato sodico fino a reazione alcalina, indi con acqua, disseccata con cloruro di calcio e distillata. Il residuo pesava gr. 3,55; distillava a 232° e nel ghiaccio si rapprendeva in massa di cristalli lamellari, che fondevano a circa + 20°. Presenta quindi tutti i caratteri dell'Anetolo.

La parte liquida acquosa si riscaldò a bagno-maria per eliminare l'etere disciolto indi si aggiunse di 10-12 gr. d'idrato sodico in cannelli e di gr. 10-15 di zinco granulato e di polvere di zinco e si lasciò digerire per 8-10 ore in pallone con refrigerante, riscaldando a 70°-80° ed agitando di frequente. Colla distillazione in corrente di vapore passò il Metilcavicolo che venne estratto con etere. Si ottennero gr. 2,5 di Metilcavicolo, che distillò a 214°-215° (term. Anschutz) e che presenta l'indice di rifrazione  $N_D^{15} = 1,5258$  (Eykmann  $N_D^{15} = 1,5244$ ).

In questa esperienza si riottiene il 71 % di Anetolo e 50 % circa di Metilcavicolo adoperati.

*Safrolo ed Isafrolo.*

Gr. 5 di Safrolo mescolati con gr. 5 d'Isafrolo, prodotti acquistati dalla fabbrica Schuchardt, sciolti in 50-60 cm.<sup>3</sup> di etere vennero agitati con una soluzione di gr. 9,2 di acetato mercurico secco in 37-38 cm.<sup>3</sup> di acqua. Dopo 20 minuti di agitazione si separano tre strati. Sul fondo della boccia si raccoglie un liquido sciropposo leggermente giallo; uno strato intermedio acquoso e lo strato etereo superiore. Dopo un riposo di 2 giorni si era anche depositata una piccola quantità di cristallini del composto aceto-mercurico solido del Safrolo. Si decantò la parte eterea e lo strato acquoso collo sciroppo venne estratto una seconda volta collo stesso volume di etere.

(1) L'acetato mercurico del commercio contiene quantità variabili di acqua di cristallizzazione e di acqua interposta perciò bisogna seccarlo mantenendolo, fino a costanza di peso, in essiccatore ad acido solforico.

Un campione proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum perdette 10.18 % di acqua: un'altro della fabbrica di Gehe 17.1 % di acqua.

La soluzione eterea lasciò alla distillazione un residuo oleoso che si distillò in corrente di vapore. L'Isafrolo riestratto con etere pesa gr. 3,5 e distilla a 248°-249° (term. Anschutz), presenta l'indice di rifrazione  $N_D^{30} = 1,5728$  (Eykmann Isosafrolo sintetico  $N_D^{30} = 1,5763$  dal Safrolo  $N_D^{30} = 1,5743$ ).

La parte acquosa unita allo sciroppo ed al deposito cristallino si aggiunse di 10-12 gr. d'idrato sodico e di 16-18 gr. di zinco in polvere ed in trucioli e diluita con 15 a 20 gr. di acqua, che servì a lavare il recipiente, venne lasciata digerire per 8-9 ore a 70°-80° in pallone con refrigerante ascendente ed agitando frequentemente. Si distillò in seguito in corrente di vapore e si riottennero gr. 2,82 di Safrolo, il cui punto di ebollizione è 232° (term. Anschutz) e l'indice di rifrazione  $N_D^{30} = 1,5415$  (Eykmann  $N_D^{30} = 1,5420$ ). Dalla miscela si riottenne gr. 3,5 d'Isafrolo (70 %) e gr. 2,82 di Safrolo (56 %).

#### *Miristicina ed Isomiristicina.*

Gr. 5 di ognuno dei due composti, che debbo alla cortesia del prof. E. Rimini dell'Università di Sassari e che ringrazio sentitamente, sciolti in 50-60 cm.<sup>3</sup> di etere vennero agitati con gr. 8,3 di acetato mercurico secco, sciolti in 34 cm.<sup>3</sup> di acqua. Si lasciò reagire per 24 ore alla temperatura ambiente, ottenendo una leggera opalescenza nello strato acquoso. Si decantò l'etere e la parte acquosa si agitò nuovamente con egual volume d'etere. La parte eterea, lavata con carbonato sodico, acqua e disseccata con cloruro di calcio, lasciò alla distillazione un residuo pesante gr. 5, che immediatamente cristallizzò, e che ricristallizzato dall'alcool, si presenta in begli aghi, che hanno il punto di fusione 44°-45° della Isomiristicina.

La parte acquosa trattata nello stesso modo con zinco ed idrato sodico, indi distillata in corrente di vapore lasciò separare gr. 3,6 di Miristicina, che distillò a 21 mm. a 157° e che raffreddata a 18° si conserva liquida.

Dalla miscela di 5 gr. di Miristicina e di gr. 4 d'Isomiristicina si ricuperarono gr. 5 d'Isomiristicina (100 %) e gr. 3,6 di Miristicina (72 %).

#### *Apiolo ed Isapiolo.*

L'Apiolo adoperato proveniva dalla casa Schuchardt: fondeva a 30°-31° e l'Isapiolo, della stessa casa, fondeva a 55°-56°. Si adoperò gr. 5 d'ognuna delle due sostanze, che vennero sciolte in 10 gr. di benzolo privo di tiofene e la soluzione si agitò con gr. 7,2 di acetato mercurico secco sciolto in 25 gr. di acqua. Dopo un po' di tempo si separa la sostanza solida, grumosa, del composto aceto-mercurico dell'Apiolo. Si lasciò in riposo per 12 ore alla temperatura ambiente, indi diluì la massa con un 70-80 cm.<sup>3</sup> di benzolo. Si estrasse una seconda volta la massa acquosa colla stessa quantità di benzolo ed il residuo della distillazione del solvente, si distillò in corrente di va-

