

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Nuovi composti di sali metallici idrati con l'esametilentetrammina. (Forme labili di idratazione fissate mediante una base organica).* Nota (II) di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sintesi diretta dei gliceridi.* Nota di I. BELLUCCI e R. MANZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* ⁽¹⁾. Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio dei derivati ossidrilici e metossilici del propiofenone presenta un interesse speciale perchè da tali chetoni si può passare agli alcoli secondari corrispondenti e da questi per disidratazione ai composti propenilici, dei quali molti si ritrovano in natura.

Le ricerche che da poco tempo ho incominciate sui derivati dell'ossiidrochinone ⁽²⁾ mi danno occasione di avviarmi per questa via alla sintesi dell'asarone.

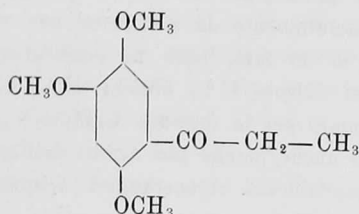
Dopo aver preparato il 2-4-5- trimetossi-acetofenone e dopo lo studio di alcuni suoi derivati, mi sono occupato del 2-4-5- trimetossi-propiofenone, la descrizione del quale è oggetto della Nota presente. Ho potuto ottenere questa sostanza facendo agire il cloruro di propionile sull'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio. Il composto che si forma fonde a 106°-108°.

Nelle mie precedenti ricerche constatai che il trimetossi-acetofenone per ossidazione con KMnO_4 dà acido asaronico e che quindi in esso il gruppo $-\text{CO}-\text{CH}_3$ occupa rispetto ai tre metossili la stessa posizione che la catena propenilica occupa nell'asarone: per analogia devesi ammettere che anche nel trimetossi-propiofenone che ora descrivo, preparato con una reazione analoga, la catena laterale $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ occupi la stessa posizione. Siccome non c'è ragione per ammettere il contrario, ho creduto inutile consumare tempo e sostanza per ossidare il trimetossi-propiofenone e trasformarlo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ G. Bargellini e G. Avrutin, Nota I, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 342; Id. id., Nota II, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 347.

in acido asaronico. Siccome inoltre non si ritrova esempio nella letteratura chimica che in simili reazioni avvengano trasposizioni molecolari nel gruppo $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (ciò che d'altronde è assai improbabile) al mio trimetossi-propiofenone dovrà essere attribuita la formula:



Un composto di questa formula fu descritto poco tempo fa da Paolini (1) che l'ottenne disidratando con H_2SO_4 al 20 % l'olio ottenuto per azione della KOH sul dibromo-asarone. Il cheto-asarone di Paolini fonde a $106^\circ-108^\circ$, come il mio trimetossi-propiofenone ed ha lo stesso aspetto cristallino e la stessa solubilità nei comuni solventi organici.

Mescolando quantità eguali del mio trimetossi-propiofenone e del cheto-asarone di Paolini, il punto di fusione della mescolanza rimane inalterato a $106^\circ-108^\circ$.

Per il suo cheto-asarone, Paolini descrisse però un semicarbazone poco solubile nell'alcool diluito, cristallizzato in laminette bianche fusibili a $182^\circ-183^\circ$, mentre dal mio trimetossi-propiofenone ho sempre ottenuto, in varie preparazioni, un semicarbazone discretamente solubile nell'alcool diluito (tanto che, quando si prepara, non si precipita (2)) cristallizzato in grossi prismi e fusibile nettamente a $166^\circ-167^\circ$. Tale punto di fusione rimane costante anche dopo ripetute cristallizzazioni da diversi solventi.

Avendo Paolini messo gentilmente a mia disposizione qualche decigrammo del suo cheto-asarone, l'ho fatto reagire con cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio nelle stesse condizioni in cui ho sempre preparato il mio semicarbazone ed ho osservato anche in questo caso la formazione di un semicarbazone perfettamente identico a quello ottenuto dal mio trimetossi-propiofenone e fusibile a $166^\circ-167^\circ$. Il semicarbazone fusibile a $182^\circ-183^\circ$ descritto da Paolini sarà forse uno stereoisomero di quello fusibile a 167° che io ho ricavato dal suo cheto-asarone.

(1) Paolini, Gazz. Chim. Ital., 40, (1), 113.

(2) Anche il semicarbazone del trimetossi-acetofenone, quando si prepara nelle stesse condizioni, si deposita lentamente e resta per la maggior parte in soluzione; questa difficoltà a depositarsi sembra quindi una proprietà comune di simili α -chetoni derivati dall'ossidrochinon - trimetiletere ed è da riferirsi probabilmente all'influenza sterica che il gruppo metossilico della posizione 2 esercita sul vicino $-\text{CO}$.

Il punto di fusione 166°-167° del composto che io ho ottenuto per azione del cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio sul mio trimetossi-propiofenone (o sul cheto-asarone di Paolini) potrebbe far nascere il dubbio che fosse, non un semicarbazone, ma acetil-semicarbazide fusibile a 165°, la cui formazione in analoghi casi è stata qualche volta constatata ⁽¹⁾. Ma questa ipotesi è assolutamente da escludersi non solo perchè le analisi che di tale composto io ho fatte sono in perfetto accordo colla formula $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (per cui si calcola C % 55,51; H % 6,76; N % 14,97) e assai lontane dal calcolato per la formula $C_3H_7O_2N_3$ (C % 30,77; H % 5,98; N % 35,90), ma anche perchè per azione dell'acido solforico diluito, questo composto viene saponificato, rigenerando il trimetossi-propiofenone primitivo facilmente riconoscibile.

PARTE SPERIMENTALE.

1-2-4-trimetossi-benzene. — Questo prodotto fu preparato dall'ossidrochinon-triacetato col metodo indicato da Schüler ⁽²⁾ coll'aiuto cioè del solfato dimetilico. Bolle a 247°.

2-4-5-trimetossi-propiofenone. — Gr. 17 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino (munito di refrigerante a ricadere chiuso con un tubo a cloruro di calcio) insieme con una soluzione di gr. 12 di cloruro di propionile in 50 c. c. di CS_2 . Raffreddando esternamente il palloncino con una corrente di acqua, vi aggiunsi poco per volta una soluzione di gr. 19 di etere trimetilico dell'ossidrochinone in 50 c. c. di CS_2 . Cominciò tosto a svilupparsi HCl mentre il cloruro di alluminio si trasformò in una massa pastosa prima gialla, poi rossa che alla fine della reazione rimase di colore verde-bruno. Lasciai stare il palloncino a temperatura ordinaria agitando spesso finchè fu quasi terminato lo sviluppo di HCl cioè per circa 12 ore. Decantai allora il CS_2 che contiene disciolto il cloruro di propionile e l'ossidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione, e decomposi con acqua fredda la massa pastosa verde-bruna che è il prodotto della reazione. Rimase così indisciolto un olio rosso-bruno pesante che fu estratto con etere. L'etere fu sbattuto più volte con una soluzione diluita di NaOH.

Aggiungendo HCl a questa soluzione si precipita un prodotto oleoso rosso-bruno che dopo qualche tempo si solidifica. Si può purificare con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente con carbone animale. Si giunge così ad averlo in aghetti bianchi che si rammolliscono a 108°-109° e si fondono a 110°-112°. Il prodotto puro si scioglie negli alcali con colorazione gialla.

⁽¹⁾ Ruppe e Hinterlach, B., 40, 4770.

⁽²⁾ Schüler, Arch. Pharm., 245, 262.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione giallo-verdastra. La sua soluzione acquosa con cloruro ferrico dà una colorazione verde. Questo prodotto è molto probabilmente l'etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-triossi-propiofenone che si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio. Avendone pochissimo a disposizione, non l'ho potuto analizzare.

L'etere dal quale con la soluzione di NaOH era stata portata via la sostanza precedentemente descritta, fu fatto evaporare: restò un residuo cristallino bianco (gr. 17) che raccolsi su filtro lavandolo con poco etere. La sostanza si purifica poi cristallizzandola dall'alcool diluito caldo dal quale si ottiene in aghetti bianchi che presentano il punto di fusione costante 106°-108°. Nell'acqua bollente si scioglie poco: per lento raffreddamento, la parte disciolta si deposita in aghi lunghi anche 4-5 cm. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione giallo-verdastra. La soluzione acquosa non si colora con cloruro ferrico.

Aggiungendo alla soluzione acquosa alcune gocce di una soluzione di nitroprussiato sodico e una goccia di soluzione di KOH, si ha un'intensa colorazione rossa che dopo pochi momenti diventa giallo-chiara.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0,3132 di sostanza dettero gr. 0,7368 di CO_2 e gr. 0,2018 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}O_4$
C	64,15	64,28
H	7,15	7,14

Semicarbazone del trimetossi-propiofenone. — Ho disciolto gr. 1 di sostanza in poco alcool metilico ed ho aggiunto una soluzione acquosa di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio. Dalla soluzione (anche dopo lunga agitazione e anche se furono usate le quantità strettamente necessarie di alcool e di acqua) non si deposita nulla. Lasciandola svaporare lentamente all'aria oppure in un essiccatore nel vuoto, si deposita una sostanza ben cristallizzata che si raccoglie su filtro e si lava bene con acqua. Facendola cristallizzare di nuovo per svaporamento lento di una soluzione idroalcolica, si ottiene in grossi cristalli esagonali scolorati. La sostanza così purificata e seccata in un essiccatore si fonde nettamente a 166°-167°: lasciando raffreddare si solidifica e si fonde poi di nuovo a 166°-167°. Tale punto di fusione si mantiene costante anche dopo altre simili cristallizzazioni dall'alcool diluito. La sostanza è discretamente solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento si deposita in piccoli prismi ben formati fusibili a 166°-167°. Nell'alcool si discioglie facilmente e per aggiunta di acqua si deposita con difficoltà soltanto parzialmente. Anche nel benzolo è facilmente solubile e per lento svaporamento della soluzione si deposita in

grossi cristalli esagonali trasparenti fusibili a 166°-167°. Dalle acque madri di questi si hanno altri simili cristalli fusibili alla stessa temperatura. Facendo svaporare completamente il benzolo, si ha una terza porzione di cristalli, fusibili essi pure a 165°-167°.

La sostanza cristallizzata dall'alcool diluito fu seccata nel vuoto in un essiccatore ad H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0,2824 di sostanza dettero gr. 0,5752 di CO_2 e gr. 0,1674 di H_2O .

gr. 0,2478 di sostanza dettero c. c. 32,5 di N misurati a 17° e 759 mm.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_4N_2$
C	55,54	55,51
H	6,58	6,76
N	15,12	14,97

In un'altra combustione di cui mi andò perduta la determinazione di H, trovai 55,30 % di C.

La sostanza fusibile a 166°-167° per i dati analitici che fornisce corrisponde quindi alla formula del semicarbazone del trimetossi-propiofenone.

Riscaldando questo semicarbazone con acido solforico diluito, viene saponificato. Poco a poco si discioglie completamente e dalla soluzione si deposita per raffreddamento il trimetossi-propiofenone in lunghi aghi bianchi fusibili a 106°-108°.

Ossima del trimetossi-propiofenone. — Una soluzione alcoolica di trimetossi-propiofenone fu mescolata con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina e di carbonato di sodio in leggero eccesso sulle quantità calcolate.

Dopo due ore di riscaldamento a b. m. a ricadere aggiunsi acqua e raccolsi su filtro l'ossima depositatasi. Potei averla pura e ben cristallizzata sciogliendola in poco alcool e aggiungendo acqua fino a intorbidamento. Dopo poco tempo si depositò l'ossima in foglie scolorate fusibili a 106°-108° come il trimetossi-propiofenone, dal quale però si può facilmente distinguere per il differente aspetto cristallino.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0,3278 di sostanza dettero c. c. 18 di N misurati a 18° e 756 mm.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{17}O_4N$
N	6,28	5,86