

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *La supposta complessità del tellurio.* Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

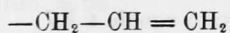
Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico.* Nota di G. PELLINI e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

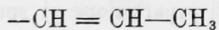
Chimica. — *Isomeria negli eteri del diisoeugenolo* <sup>(1)</sup>. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Corrisp. G. PERATONER.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> sul diisoeugenolo mettevo in rilievo il fatto che l'etere dietilico del diisoeugenolo da me preparato in modo diverso da quello già conosciuto non coincide col polimero che Wassermann <sup>(3)</sup> ha ottenuto per la prima volta frazionando in modo conveniente l'etere etilico dell'eugenolo. Nella mia Nota dianzi ricordata ponevo la questione di una possibile isomeria nel dietildiisoeugenolo ragionando nel modo seguente:

Il diisoeugenolo è, com'è noto, un polimero dell'isoeugenolo e questo alla sua volta deriva dall'eugenolo per riscaldamento con potassa. La differenza nel comportamento chimico e fisico tra l'eugenolo e l'isoeugenolo è da attribuirsi alla catena non satura che in essi è presente in una identica posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti nell'anello benzoico: la catena propenilica



nell'eugenolo e la catena allilica



nell'isoeugenolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

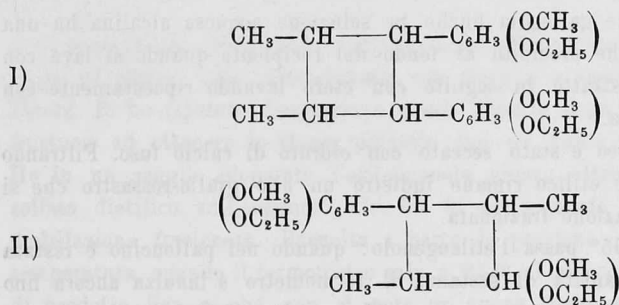
<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It., XXXIX (1909) (I), pag. 131.

<sup>(3)</sup> Annalen, 179, pag. 175.

Si conoscono oramai moltissime reazioni differenziali tra i due tipi di composti.

Specialmente interessante è il fatto che l'esperienza ha costantemente confermato, per cui il primo tipo a catena propenilica non ha tendenza a polimerizzarsi, mentre tale proprietà occorre quasi sempre nei composti a catena allilica. Tale comportamento avvalorava l'ipotesi che la polimerizzazione osservata dal Wassermann, nella quale dall'etileugenolo si passa a un composto con molecola doppia, è preceduta assai probabilmente da una isomerizzazione della molecola dell'eugenolo in quella dell'isoeugenolo. Il polimero di Wassermann si dovrebbe allora interpretare come un dietildiisoeugenolo isomero di struttura del dietildiisoeugenolo da me preparato per altra via e dal quale si distingue nettamente.

L'isomeria si può spiegare mediante i seguenti schemi:



Se invece si volesse ammettere che la proprietà di polimerizzarsi può spettare anche ai composti a catena propenilica (ipotesi contraddetta dai fatti) allora bisognerebbe attribuire al polimero di Wassermann una formola analoga ad una qualsiasi delle precedenti ma con l'anello tetrametilenico formato con le due coppie di atomi più lontani, nelle catene laterali, dai nuclei benzenici.

In questa Nota io ho studiato meglio i due eteri che sono da riguardarsi, con molta probabilità, come due isomeri di struttura. Il polimero di Wassermann, oltre che nel modo indicato da questo sperimentatore, l'ho preparato anche riscaldando a bagno di lega l'etileugenolo puro: in tutti i due processi di preparazione il polimero ha un punto di fusione più elevato di quello indicato da Wassermann. Sfortunatamente la resa della polimerizzazione è molto scarsa: col riscaldamento dell'etileugenolo puro la resa è molto superiore a quella realizzabile col metodo di Wassermann ma è sempre piccola in valore assoluto.

L'altro etere che è verosimilmente isomero di struttura con il polimero di Wassermann si ottiene invece partendo o dall'etilisoeugenolo e polimeriz-

zando questo con corrente di acido cloridrico secco o dal diisoeugenolo mediante eterificazione. In queste preparazioni compare sempre con le sue proprietà ben definite e distinte da quelle del polimero di Wassermann.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### Etileugenolo.

Per preparare l'etileugenolo ho impiegato gr. 50 di eugenolo sciolti in 250 cc. di idrato potassico al 10 % e l'ho fatti reagire con 40 cc. di solfato etilico. Per facilitare la soluzione dell'eugenato potassico è bene aggiungere 200 cc. di acqua all'eugenolo prima di trattarlo con la potassa. Il miscuglio si agita vivamente per due o tre ore: indi si esaurisce la reazione riscaldandolo a bagno-maria. Alla superficie del liquido compare uno strato oleoso giallastro che galleggia finchè la soluzione acquosa alcalina ha una certa densità ma che precipita al fondo del recipiente quando si lava con molta acqua. Ho estratto in seguito con etere lavando ripetutamente con potassa e con acqua.

L'estratto eterico è stato seccato con cloruro di calcio fuso. Filtrando e distillando l'etere etilico rimane indietro un olio giallo-rossastro che si purifica per distillazione frazionata.

Tra 254° e 255° passa l'etileugenolo: quando nel palloncino è restata solo una piccola quantità di sostanza il termometro s'innalza ancora fino a 260 mentre la distillazione prosegue. La porzione 254-255° deve essere ridistillata ancora due o tre volte finchè la si ottiene completamente incolore. Dell'etileugenolo così ottenuto, che è una sostanza incolore e di gradevole odore aromatica è stata fatta l'analisi.

Sostanza gr. 0,4001: CO<sub>2</sub> gr. 1,1010; H<sub>2</sub>O gr. 0,2901.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,0	8,3

Il peso specifico dell'olio è alquanto maggiore dell'acqua: a 0° è 1,0260. È quasi insolubile nell'acqua. È insolubile negli idrati, e nei carbonati alcalini e negli acidi inorganici diluiti. Si scioglie facilmente nell'acido acetico, etere, alcool, benzolo. Tenuto in essicatore ad acido solforico si colora lentamente in giallo: esposto in boccetta a tappo smerigliato all'azione della luce si colora ugualmente.

Nel preparamo l'etileugenolo nel modo dianzi descritto bisogna aver la massima cura nel decomporre con potassa l'eccesso di solfato dietilico che non ha reagito.

Etileugenolo (secondo Wassermann).

Wassermann ha preparato l'etileugenolo facendo agire il bromuro di etile sull'eugenato potassico. Nel ripetere questa preparazione ho sostituito soltanto con ioduro di etile il bromuro. A gr. 50 di eugenolo in un palloncino si aggiungono gr. 17 di idrato potassico sciolto in 40 cc. di acqua e gr. 33 di ioduro di etile puro. Si agita la miscela a caldo finchè si scioglie e si tiene poi all'ebollizione a bagno-maria per parecchie ore fino a far scomparire l'odore dell'ioduro d'etile.

L'etileugenolo preparato in questo secondo modo. Si ha con rendimento un po' minore ma si ottiene egualmente puro e coincide esattamente con l'altro.

Polimero dell'etileugenolo.

Wassermann frazionando l'etileugenolo, ottenne un polimero solido dal punto di fusione 125°, cristallizzato con iscaglie e assai poco solubile nell'etere. Io ho ripetuto l'esperienza e son riuscito dopo alcuni tentativi infruttuosi ad ottenere lo stesso prodotto con un punto di fusione più alto. Ho in un saggio adoperato l'etileugenolo grezzo ottenuto per azione del solfato dietilico sull'eugenolo. Gr. 50 di etileugenolo furono sottoposti a distillazione frazionata. Raccolta a parte la porzione che distilla a bassa temperatura, quando il termometro sale a 254° si raccoglie la maggior parte di prodotto fino a che non si nota un nuovo innalzamento della colonna termometrica, che raggiunge pian piano i 260°. Generalmente ho osservato che a questa temperatura compare nel palloncino di distillazione una specie di nebbia formata come da minutissimi cristalli. È in questo momento che conviene interrompere il riscaldamento. Il residuo è una sostanza bruna vischiosa che abbandonata a sè cristallizza dopo qualche tempo. Lavandolo ripetutamente con etere rimane indietro una piccola massa cristallizzata e giallastra che si può facilmente purificare per cristallizzazione dall'alcool ordinario. Essa si presenta cristallizzata in tavolette romboidali e spesso con due spigoli opposti smussati: ha un punto di fusione di 140°. Insolubile in acqua, in idrato alcalino, si scioglie invece assai bene nel cloroformio. È da notarsi che a differenza del dietildiisoeugenolo è assai poco solubile in etere, in benzolo e nell'acido acetico.

Del prodotto purificato con gran cura fu fatta una analisi:

Sostanza gr. 0,3450; CO<sub>2</sub> gr. 75,0; H<sub>2</sub>O gr. 0,2550.

	Trovato %	Calcolato per (C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,2	8,3



In un'altra prova fatta, invece di adoperare l'etileugenolo grezzo, ho preso dell'etere già purificato per ripetute distillazioni: anche in questo caso si ha lo stesso polimero fondente a 140°.

La resa in polimero è sempre molto scarsa. In tubi chiusi a temperature varie (150°, 170°, 200°, 240°) e per diversi giorni non si ha traccia di polimero operando sull'etileugenolo. Unendo a questo acido cloridrico concentrato o cloruro di zinco e operando in condizioni svariate il risultato è sempre negativo. L'unico modo che assicura un rendimento discreto è di riscaldare direttamente l'etileugenolo.

Bisogna anzitutto procurarsi l'etileugenolo puro ridistillando il prodotto grezzo. Gr. 50 di etileugenolo secco si riscaldano in un palloncino a ricadere a bagno di lega finchè la temperatura del bagno abbia raggiunto i 270 gradi circa. Interrompendo il riscaldamento dopo tre ore e lasciando raffreddare il palloncino non si osserva la formazione del polimero; l'olio però appare più denso. Riscaldando ancora la densità dell'etileugenolo aumenta sempre tanto che non bolle più; dopo altre 12 ore si è nuovamente interrotto il riscaldamento. Col raffreddamento il contenuto del palloncino si rapprende in una massa cristallina. Si è formato il polimero che si può separare dal magma cristallino per lavaggio con etere, dove si scioglie l'etileugenolo inalterato. La parte insolubile è bianca, cristallizzata e pesa gr. 6,5. Il rendimento è quindi del 13%. Ha forma romboidale e talora con due spigoli opposti smezzati in modo da avere un contorno quasi ellittico. Il punto di fusione è a 140° e coincide perfettamente per le sue proprietà con quello preparato seguendo le istruzioni di Wassermann.

#### Azione del bromo sul polimero.

A gr. 5 di polimero in soluzione cloroformica si aggiunge goccia a goccia un piccolo eccesso di bromo (calcolato per due atomi) e si raffredda con ghiaccio e sale. Il bromo è assorbito prontamente e in ultimo il liquido si colora in giallo. Facendo evaporare dopo 10 ore la soluzione si ha abbondante sviluppo di acido bromidrico: rimane indietro una sostanza peciosa, che si lava con acqua. Questa è solubile in etere ma non tende a cristallizzare: contiene bromo ed è bianco-giallastra.

#### Dietildiisoeugenolo.

Questo prodotto è stato già descritto in una noticina precedente<sup>(1)</sup>: si presenta come una sostanza bianca in aghi prismatici fondenti a 129-130°, solubile in alcool, etere, acido acetico e benzolo.

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. It., 39 (1909), 131.

Come è stato detto nella parte generale questo composto è verosimilmente da riguardarsi come isomero di struttura del polimero di Wassermann.

Monobromodietildiisoeugenolo.

Gr. 7 di dietildiisoeugenolo si sciolgono in etere secco in una boccetta immersa in un miscuglio di ghiaccio e sale e si aggiungono gr. 2 di bromo sciolti nello stesso solvente a piccole porzioni. La soluzione dopo un po' si colora in giallo-rosso e dopo una notte di riposo sviluppa vapori acidi: evaporando il solvente si depongono dei cristalli mischiati a una sostanza rossa oleosa, che si rapprende anch'essa in una massa friabile. Il prodotto cristallizzato dall'alcool e poi dall'etere è in cristalli romboedrici giallo-verdi fondenti a 118°.

Sostanza gr. 0,2090; CO<sub>2</sub> gr. 0,4758; H<sub>2</sub>O gr. 0,1373.

" " 0,3343; Br gr. 0,0592.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> Br
C	62,1	62,2
H	7,2	6,6
Br	17,1	17,2

Il composto è insolubile in acqua, in potassa: si scioglie nei solventi organici

Il polimero dell'etileugenolo e il dietildiisoeugenolo sono, come risulta dai fatti precedenti, due sostanze assolutamente distinte. Essi si differenziano principalmente perchè:

a) il 1° è pochissimo solubile in etere e in cloroformio, il 2° è in essi solubilissimo;

b) il 1° fonde a 140° con forme romboidali e spesso ad angoli smussati: il 2° fonde a 129-130° ed è in aghi prismatici;

c) il 1° dà col bromo un prodotto tutto diverso da quello che fornisce il secondo.