

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

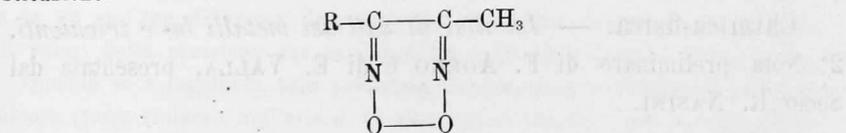
Chimica. — *Sulla costituzione del diisoeugenolo* ⁽¹⁾. Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal CORRISP. A. PERATONER.

Sulla costituzione del diisoeugenolo le nostre conoscenze sono assai limitate. Si ammette dai più che in esso sia presente un gruppo tetrametileno, come aveva indicato Tiemann; a finora se il procedimento sintetico e le proprietà del composto rendono verosimile questo modo di vedere, non si è ancora riusciti a darne una prova sperimentale. A questo scopo io ho intrapreso una serie di esperienze.

In una Nota precedente ⁽²⁾ e in una di imminente pubblicazione ho dimostrato che esistono due eteri dietilici del diisoeugenolo che si devono ritenere molto probabilmente isomeri di struttura. Questo fatto è in accordo con la formula ciclometilecina. L'azione del bromo sul diisoeugenolo ⁽³⁾ conduce a un dibromuro, derivato di sostituzione, e l'azione del bromo sul dimetil- e dietildiisoeugenolo conduce a derivati monosostituiti. Per cui, tanto nel diisoeugenolo quanto nei suoi eteri la presenza dei doppi legami è da escludersi senz'altro.

La via più sicura per dimostrare la costituzione del diisoeugenolo e dei composti analoghi è lo studio dei prodotti di ossidazione: al riguardo debbo dire che io ho in corso delle esperienze, che finora non mi hanno dato risultati decisivi, e che pubblicherò prossimamente quando saranno completate.

In questa Nota espongo le sintesi fatte, per azione della luce, sull'isoeugenolo e sui suoi eteri metilico, etilico e propilico, come anche i risultati negativi ottenuti nello studio comparativo sull'eugenolo e derivati. Ho studiato anche l'azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo e sul dietildiisoeugenolo. Il primo, comportandosi come il metilisoeugenolo studiato da Malagnini ⁽⁴⁾, dà luogo a un perossido al quale si attribuisce la seguente costituzione:



in cui il radicale R rappresenta $\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}\right)$. Il dietildiisoeugenolo invece

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It., 39, I, 131.

⁽³⁾ Gazz. Chim. It., 39, I, 202.

⁽⁴⁾ Gazz. Chim. It., 24, II, 7.

non reagisce affatto. Questo comportamento differenziale è, ai fini della costituzione del diisoeugenolo, di notevole rilievo. Infatti l'isafrolo, l'isapiolo, composti etilenici con catena laterale non satura dello stesso tipo dell'isoeugenolo, danno, quando reagiscono con l'acido nitroso, dei perossidi analoghi a quello indicato più sopra. Se nel diisoeugenolo ci fossero delle catene non sature, queste dovrebbero reagire con l'acido nitroso nel senso ora ricordato: la prova fatta con il dietildiisoeugenolo esclude tale ipotesi.

Azione della luce sull'isoeugenolo.

L'isoeugenolo fornitomi da Kahlbaum, fu impiegato, senza ulteriore purificazione, in quasi tutte le esperienze: ma furono anche fatte preparazioni di diisoeugenolo col prodotto purificato per distillazione. Gr. 100 di isoeugenolo puro si sciolgono in 200 c. c. di alcool ordinario e vi si aggiungono 25 c. c. di acido cloridrico fumante. La miscela si espone alla luce in una canna di vetro chiusa alla lampada. Dopo pochi minuti la soluzione alcoolica si colora in giallo un po' bruno e incomincia la polimerizzazione. I cristalli si depongono dopo una mezz'ora circa, e la formazione del diisoeugenolo procede rapidamente tanto che in poche ore si può raccogliere oltre il 50 % dell'isoeugenolo impiegato, sotto forma di polimero solido cristallizzato.

Raccogliendo invece il precipitato dopo due giorni, il rendimento è del 60 %. La polimerizzazione è in seguito lentissima; ma continua sempre, dando origine a un prodotto meno puro ma che è sempre il diisoeugenolo. Filtrando dopo due giorni il diisoeugenolo formatosi ed esponendo nuovamente alla luce il liquido limpido filtrato, dopo due giorni si raccolgono altri 7 gr. di polimero; filtrando ancora ed esponendo il filtrato all'azione della luce, si ottiene una grossa quantità di diisoeugenolo, e così si può continuare per parecchie volte fino ad ottenere una resa totale che non è mai inferiore al 75 %. Si può anzi dire che la polimerizzazione tende verso un limite che viene raggiunto dopo molto tempo. Le acque madri presentano una magnifica fluorescenza azzurra.

Il liquido alcoolico restante dopo la separazione del diisoeugenolo, formatosi in più riprese, è stato evaporato a bagno maria ed ha lasciato un residuo oleoso bruno. Quest'ultimo, lavato con acqua, si rapprende pian piano fino a diventare una polvere bruna amorfa, friabile, mischiata con sostanza resinosa. Sciolta in alcool ed abbandonata a sè, non lascia deporre che piccolissima quantità di diisoeugenolo impuro. La maggior parte riprecipita sotto forma di olio denso bruno.

Impiegai 100 gr. di diisoeugenolo grezzo che cristallizzai dall'alcool raccogliendolo successivamente in sei distinte porzioni. Ciascuna di queste fu poi ricristallizzata a parte parecchie volte fino a punto di fusione costante. Tutte queste porzioni hanno la stessa forma cristallina e fondono alla stessa

temperatura (180°). Non è il caso quindi di supporre che nella polimerizzazione dell'isoeugenolo per azione della luce prendano origine degli isomeri.

La quantità di acido cloridrico da impiegare per provocare la polimerizzazione può variare: si può dire in generale che bastano pochi c. c. di acido per dare origine a notevole quantità di diisoeugenolo. All'acido cloridrico ho sostituito l'acido solforico in diverse prove. In una, gr. 10 di isoeugenolo furono sciolti in c. c. 50 di alcool con aggiunta di gr. 10 di H_2SO_4 e gr. 30 di acqua. Furono tenuti esposti alla luce per tre mesi, senza che si separasse il diisoeugenolo; ma raffreddando la soluzione, una piccola quantità di polimero si deposita e la polimerizzazione continua con estrema lentezza. Altre esperienze furono eseguite con cloruro di calcio e cloruro di zinco al posto dell'acido cloridrico, ma, dopo cinque mesi d'insolazione, non si è separato del diisoeugenolo nemmeno in tracce. All'acido cloridrico spetta pertanto la massima attività polimerizzante così in questa come nelle altre reazioni descritte in seguito; ed il meccanismo della reazione è probabilmente da ricercarsi nella decomposizione di questo prodotto d'addizione con conseguente sintesi del polimero.

Dimetildiisoeugenolo.

Partii dal metiliseugenolo preparato per azione del solfato dimetilico sull'isoeugenolo. Gr. 10 di metiliseugenolo puro, distillato a 162°-163° e a pressione normale, si sciolgono in 30 c. c. di alcool ordinario con aggiunta di 5 c. c. di acido cloridrico fumante. La miscela si mette in un tubo di vetro chiuso alla lampada. Dopo alcune ore di esposizione alla luce solare diretta, la soluzione ingiallisce: e sebbene il polimero non si depositi subito, pure è da ritenersi che esso prenda origine assai presto. Dopo tre giorni d'insolazione, evaporando un po' di alcool e lasciando raffreddare, si depositano abbondantemente i cristalli del dimetildiisoeugenolo in piccoli ammassi. Il prodotto purificato si mostra identico col dimetildiisoeugenolo già conosciuto, col suo punto di fusione di 106°. È stato attribuito a questo etere un punto di fusione più largo: e veramente, quando lo si purifichi per semplice cristallizzazione dall'alcool, non si giunge mai a un punto di fusione superiore a 96°. Per arrivare a 106° si deve cristallizzarlo o dall'etere di petrolio o da un miscuglio di etere solforico ed etere di petrolio.

Dietildiisoeugenolo.

L'etiliseugenolo, preparato per azione del solfato etilico sull'isoeugenolo, si presenta in scaglie brillanti, quasi incolore, fondenti a 64°. Di esso ho sciolto 10 gr. in alcool ordinario in presenza di piccole quantità di acido

cloridrico. Dopo poche ore di esposizione alla luce solare diretta, la soluzione alcoolica si colora in giallo-rosso: abbandona dopo due giorni una massa cristallina abbondante, costituita da aghi prismatici. Il prodotto purificato concorda nelle sue proprietà col dietildiisoeugenolo da me ottenuto in vari modi.

Dipropildiisoeugenolo

Il propilisoegenolo necessario per la reazione l'ho preparato nel seguente modo: Gr. 10 di isoeugenolo si sciolgono in 60 c. c. di alcool propilico puro. A questa soluzione se ne aggiunge un'altra di gr. 2 di sodio nello stesso alcool con aggiunta di un eccesso di ioduro di propile. La miscela si riscalda a bagno maria per 15 ore. Il prodotto della reazione si lascia evaporare sino a piccolo volume; poi si riprende con acqua. Col riposo, si depongono dei bellissimi cristalli incolori e un olio rosso bruno che odora di isoeugenolo. La parte cristallizzata, lavata accuratamente con potassa e acqua e poi cristallizzata dall'alcool ordinario, dà il propilisoegenolo puro. Anche l'olio rosso-bruno, agitato con potassa, abbandona una parte densa che si solidifica dando nuova quantità di propilisoegenolo.

gr. 0,2788 di sostanza : gr. 0,7735 di CO₂ e gr. 0,2308 di H₂O

	Trovato %	Calcolato per C ₁₃ H ₁₈ O ₂
C	75,6	75,7
H	8,8	8,7

Il propilisoegenolo si presenta in aghi prismatici lunghi, riuniti in fascetti o in croce: fonde a 54°, senza decomorsi, in un liquido trasparente. È solubile in alcool, etere e benzolo. Per preparare il polimero di questo etere, se ne impiegarono 10 gr. sciolti in alcool con aggiunta di 5 gr. di acido cloridrico concentrato. Dopo due giorni la soluzione depone una massa cristallina che è stata purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool.

gr. 0,2020 di sostanza : CO₂ gr. 0,5583 ; H₂O gr. 0,1694

	Trovato %	Calcolato per (C ₁₃ H ₁₈ O ₂) ₂
C	75,3	75,7
H	9,3	8,7

Il dipropildiisoeugenolo cristallizza in aghi prismatici. È insolubile negli idrati alcalini. Si scioglie nei solventi organici, come etere, benzolo. Il suo punto di fusione è a 94°.

Azione della luce sull'eugenolo e sui suoi eteri.

Parallelamente alle reazioni dinanzi descritte, fu studiata l'azione della luce sull'eugenolo e sugli eteri metilico ed etilico. L'eugenolo in soluzione alcoolica con aggiunta di acido cloridrico, dopo una lunga insolazione, si è colorato in giallo bruno, ma non ha dato nessuna sostanza nuova, almeno in quantità apprezzabile. In varie prove fatte usando altri reagenti al posto dell'acido cloridrico non ho potuto ottenere risultati migliori. Anche il metile e l'etileugenolo non mostrano nessuna tendenza a trasformarsi o a polimerizzarsi per azione della luce. In diversi saggi fatti con questi due eteri purissimi, essi sono restati affatto inalterati, senza neanche cambiar di colore.

Azione dell'acido nitroso sull'etilisoegenolo e sul dietildiisoegenolo.

(Perossido del diisonitrosoisoetileugenolo).

Gr. 13,6 di etilisoegenolo puro si sciolgono in gr. 50 di acido acetico anidro: a questa soluzione raffreddata esteriormente, si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di nitrato potassico (14 gr.) in acqua. Quando si è aggiunto tutto il nitrito, il liquido rosso-bruno si lascia in riposo per 20 ore. Si depone una sostanza cristallina gialla, che, separata per filtrazione e cristallizzata dall'alcool fonde, a 85°.

Sostanza gr. 0,3138 : CO² gr. 0,6605 : H₂O gr. 0,1672.

• • 0,1780 : N c. c. 17,8 alla temp. di 21,5 e alla pr. di 753.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₂ H ₁₄ O ₄ N ₂
C	57,4	57,6
H	5,9	5,6
N	11,2	11,2

Il perossido è cristallizzato in prismi tabulari, poco solubili in acqua, assai solubili in alcool. Per azione della potassa alcoolica fornisce un isomero.

L'azione dell'acido nitroso sul dietildiisoegenolo fu fatta comparativamente. Gr. 10 dell'etere, sciolti in piccole quantità di acido acetico, furono trattati con nitrito potassico nel modo descritto più avanti. Dopo una giornata di riposo, il prodotto della reazione, che non aveva lasciato deporre nessuna sostanza cristallizzata, fu ripreso con acqua ma non si poté separare altro che dietildiisoegenolo inalterato.