

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 febbraio 1915.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sull'impiego della soluzione acquosa di acetato mercurico nell'analisi della parte terpenica delle essenze.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO ⁽¹⁾.

Fin dal 1901 in una Nota pubblicata nella *Chemiker Zeitung*, pag. 932, proponevo la soluzione acquosa satura a freddo di acetato mercurico, come reagente atto a svelare la presenza delle olefine nei petrolii naturali, perchè tale reattivo non agiva sugli idrocarburi aromatici, nè sulle paraffine, nè sui cicloidrocarburi saturi « *nafteni* », mentre agiva ossidante, trasformandosi l'acetato mercurico in mercurioso insolubile, sulle olefine. Le mie esperienze venivano, in quest'ultimo decennio, confermate ed ampliate da altri chimici.

Il dott. Jenő Tausz ⁽²⁾, nel laboratorio del prof. Engler del politecnico di Karlsruhe, nella sua tesi di laurea, sottoponeva il metodo da me proposto per l'analisi delle benzine del petrolio ad una minuta critica sperimentale e concludeva: *Die Methode ist somit für den Nachweis der unter 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchbar.* La modificazione

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Politecnico di Torino.

⁽²⁾ *Beiträge zur Identifizierung und Kenntniss der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.* Inaug. diss. Polytech. Karlsruhe. Borna-Leipzig, Buchdruckerei Robert Noske, 1911.

più importante introdotta dal Tausz e che rende pratico il metodo, è di far agire la soluzione di acetato mercurico alla temperatura di 100° anziché alla temperatura ambiente; così si abbrevia la durata della reazione che si può ridurre a 3 ore.

Altri chimici applicarono il processo d'ossidazione coll'acetato mercurico disciolto alla ricerca dei legami olefinici nelle sostanze grasse, e fra questi A. Leys (1) adopera la mia reazione, e siccome discioglie l'ossido di mercurio ed il grasso nell'acido acetico concentrato, non usando l'acetato mercurico già fatto, ritiene la sua reazione originale e naturalmente trascura di citare il mio lavoro anteriore di sei anni.

C. Grimaldi e L. Prussia (2) applicarono la soluzione di acetato mercurico alla ricerca e determinazione dei derivati del petrolio negli olii di trementina, lavorando un metodo pratico che permette di svelare tale sofisticazione.

La mia reazione serve anche, come ho dimostrato nel 1909 (3), a separare i composti naturali delle essenze che contengono i due radicali C_3H_5 *allile* e *propenile*, perchè l'azione dell'acetato mercurico introdotto in quantità stechiometrica nella miscela reagisce prima sul radicale *allile*, formando il composto aceto-mercurico fisso, e lascia inalterato il composto *propenilico* volatile col vapore d'acqua (4).

L'azione della soluzione acquosa di acetato mercurico si esplica sui terpeni in due modi differenti. Il pinene viene ossidato a diossipinene (5); il canfene invece dà un composto aceto-mercurico di un'ossicanfene.

(1) Bl. 1907, 262, 543.

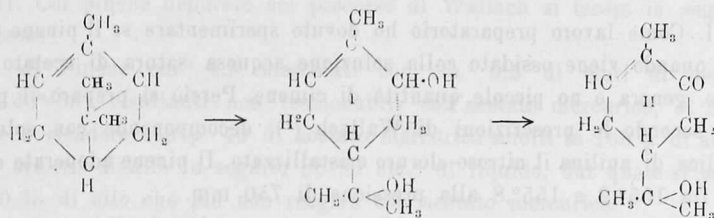
(2) Ann. chim. appl., tom. I, 1914, pag. 324.

(3) R. A. L., XVIII, serie 5^a, 372. B. 42; 1502 [1909].

(4) Questa reazione è l'unica praticamente distintiva, conosciuta attualmente fra il radicale allile e propenile; perciò non so spiegarmi perchè il professor Nasini, nel suo audace discorso fatto al congresso della Società italiana per il progresso delle scienze (Atti 1912, pag. 320), dopo aver rilevato l'importanza del problema, abbia taciuto di essa nella « Rivista sintetica dei progressi della chimica organica durante i 50 anni d'unità nazionale », esaltando invece nella « Rivista sintetica dei progressi della chimica-fisica » il metodo — in origine del Gladstone — basato sul differente indice di rifrazione delle due serie di isomeri, metodo che, come ho avvertito nella mia Memoria (Atti accademici 1905), manca allo scopo quando si conosca soltanto uno dei due termini isomeri.

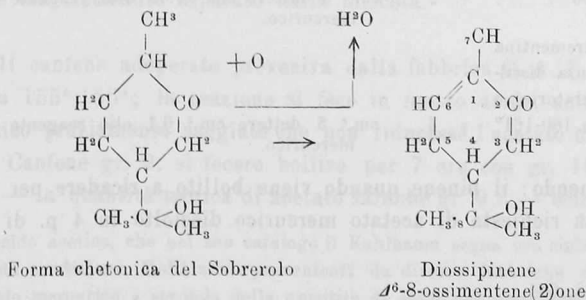
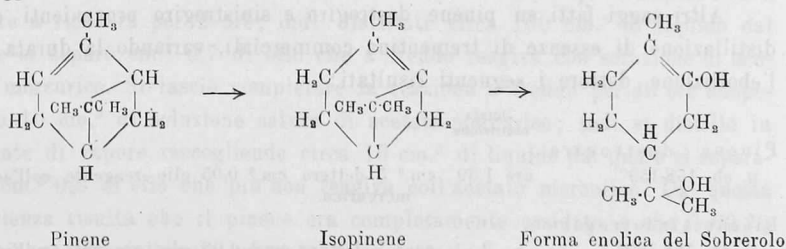
(5) Non ho risposto — contrariamente alla mia abitudine — alle osservazioni contenute nella Nota di G. G. Henderson e J. W. Agnew (Soc. 95, 289, an. 1909) sulla costituzione del diossipinene che si ottiene per ossidazione acetomercurica del pinene, perchè non avevo alcun fatto da obiettare alle loro conclusioni. Essendo essi riusciti ad isolare nel primo periodo di ossidazione il Sobrerolo (I), che poi nel secondo periodo si cambia nel chetone (II), ed inoltre avendo essi ottenuto coll'idrogenazione mediante il sodio e la soluzione eterea umida del chetone la ritrasformazione in Sobrerolo, mentre tale passaggio non mi era stato possibile coll'idrogeno svolto dall'amalgama di alluminio, le loro conclusioni erano logicamente dedotte.

Ho quindi un mezzo per separare questi due terpeni nelle essenze naturali: ed a questo scopo ho lavorato un metodo analitico che mi permette di separare e riconoscere in una miscela di idrocarburi, le paraffine, gli aroma-



Però mi è sempre stato difficile di spiegare la formazione del Sobrerolo in prima fase di reazione, perchè l'esperienza mi aveva insegnato che il *pinane*, prodotto d'idrogenazione del pinene col metodo Sabatier-Senderens, non reagiva per niente colla soluzione acquosa di acetato mercurico. Da ciò deducevo che la reazione ossidante era soltanto provocata dal legame etilenico del pinene, non dalla rottura del ponte, come era proposta nella mia interpretazione ed ammessa la costituzione del pinene, dimostrata dall'*abbau* permanganica del Wagner e del Baeyer, questo legame non era attaccato al C al quale si aggrappa l'isopropile; doveva quindi presumibilmente avvenire prima nel pinene uno spostamento del doppio legame.

Verso la fine del 1911 Zelinsky (Ber. 44, 2782) dimostrò che per azione del nero di palladio, preparato con certe modalità, il pinene si isomerizza cataliticamente, alla temperatura ordinaria, in *isopinene* con trasporto del legame etilenico al C al quale si aggrappa l'isopropile. Allora ammettendo tre fasi nella reazione — 1°) sloggingamento del legame etilenico; 2°) rottura del ponte; 3°) saturazione con -OH delle valenze libere — si ha la forma chetonica del Sobrerolo, che, ossidata ulteriormente, dà il diosopinene. I passaggi delle diverse fasi sono rappresentati dai seguenti schemi.



tici, le cicloparaffine, le olefine ed i terpeni, impiegando la soluzione satura a freddo, di acetato mercurico. Espongo in questa breve Nota i risultati ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

I. Come lavoro preparatorio ho dovuto sperimentare se il pinene purissimo, quando viene ossidato colla soluzione acquosa satura di acetato mercurico, genera o no piccole quantità di cimene. Perciò si preparò il pinene puro secondo le prescrizioni di Wallach (¹), decomponendo con soluzione alcoolica di anilina il nitroso-cloruro cristallizzato. Il pinene adoperato distillava fra 155°.2 e 155°.8 alla pressione di 750 mm.

Pinene 5 cm.³ si agitarono blandamente per 40 minuti con gr. 40 acetato mercurico secco sciolti in 160 cm.³ di acqua e quando già si era prodotto il deposito di acetato mercurioso, si fece bollire a ricadere la massa a bagno d'olio per ore 1,30 a viva ebollizione, condensando il vapore con refrigerante Soxhlet a doppia circolazione d'acqua. Si distillò in seguito circa 90 cm.³ di liquido, dal quale, mediante imbuto a robinetto e buretta graduata divisa in centesimi, si separarono cm.³ 0,35 di olio galleggiante. Questi cm.³ 0,35, agitati con soluzione satura di acetato mercurico, davano ancora la riduzione ad acetato mercurioso.

In un'altra esperienza in cui l'ebollizione a ricadere s'era protratta per 3 ore, 5 cm.³ pinene dettero cm.³ 0,02 di olio che dava ancora la reazione coll'acetato mercurico. In queste condizioni il 99,6 % di pinene s'era ossidato, trasformandosi il 47,8 % di esso in diossipinene, perchè il semicarbazone ottenuto pesava gr. 3,248.

Altri saggi fatti su pinene destrogiro e sinistrogiro provenienti dalla distillazione di essenze di trementina commerciali, variando la durata dell'ebollizione, dettero i seguenti risultati:

	Durata ebollizione				
Pinene destrogiro					
p. eb. 158-159° . . .	ore 1.30	cm. ³ 5	dettero	cm. ³ 0,05	olio reagente coll'acetato mercurico.
Pinene sinistrogiro					
p. eb. 158-160° . . .	" 2	cm. ³ 5	dettero	cm. ³ 0,05	olio reagente coll'acetato mercurico.
Pinene dalla trementina veneta. Essenza distillata in laboratorio e rettificata, p. e. 160-161°	" 4	cm. ³ 5	dettero	cm. ³ 0,1	olio reagente coll'acetato mercurico.

Riassumendo: il pinene, quando viene bollito a ricadere per 2 a 4 ore colla quantità richiesta di acetato mercurico disciolto in 4 p. di acqua, si

(¹) A. 258, 344.

decompone integralmente, resinificandosi in gran parte; ma circa il 50 % si ossida a diossipinene. Con queste esperienze viene provato che in questa ossidazione non si produce quantità apprezzabile di cimene.

II. Col pinene depurato col processo di Wallach si fecero le seguenti esperienze:

a) Pinene cm^3 4,5 mescolati con cm^3 0,5 di eteri di petrolio p. eb. 40° - 65° , risultanti non reazionabili coll'acetato mercurico, si fecero bollire a ricadere con p. 40 di acetato mercurico sciolti in 160 p. di acqua, per 3 ore. Si distillò in seguito 80-90 cm^3 di liquido, dal quale si separò cm^3 0,35 di olio che più non reagiva con acetato mercurico.

b) Si sperimentò l'azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sul pinane, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, ottenuto per idrogenazione del pinene dall'essenza di trementina col metodo di Sabatier e Senderens. Il pinane adoperato bolle a 166° , e non reagisce nè a freddo nè a caldo colla soluzione di acetato mercurico.

Pinane cm^3 5 vennero agitati alla temperatura ordinaria con 40 gr. di acetato mercurico secco sciolti in 160 p. di acqua. Dopo un contatto di 48 ore la soluzione s'era conservata perfettamente limpida. Si fece bollire a ricadere per 2 ore; indi si distillarono circa 100 cm^3 di liquido, sul quale galleggiavano cm^3 4,7 di pinane inalterato. La soluzione acquosa, dopo l'ebollizione, era colorata leggermente in giallo, e s'era depositata una piccola quantità di ossido rosso di mercurio coll'idrolisi dell'acetato.

c) Una miscela di cm^3 4,5 pinene di Wallach e cm^3 0,5 pinane, trattati con 40 gr. di acetato mercurico secco sciolti in 160 p. di acqua, e fatti bollire a ricadere per 2 ore; indi distillati circa 100 cm^3 di liquido dal quale si separò cm^3 0,7 di olio che a freddo reagiva con soluzione di acetato mercurico. Si lasciò completare la reazione a freddo per 48 ore adoperando 10 cm^3 di soluzione satura di acetato mercurico; indi si distillò in corrente di vapore raccogliendo circa 10 cm^3 di liquido dal quale si separarono cm^3 0,3 di olio che più non reagiva coll'acetato mercurico. Da questa esperienza risulta che il pinene era completamente ossidato, e che il 60 % del pinane era riottenuto separato dalla miscela.

III. Il canfene adoperato proveniva dalla fabbrica C. A. F. Kahlbaum; distilla fra 155° - 156° ; la reazione si fece in mezzo acido, acidulando con acido acetico previamente saggiato che non riducesse l'acetato mercurico (¹).

a) Canfene gr. 2, si fecero bollire per 7 ore con gr. 16 di acetato mercurico — la quantità teorica di acetato sarebbe gr. 9,3 — sciolti in 64 gr.

(¹) L'acido acetico, che nel suo catalogo il Kahlbaum segna con sigla speciale, soddisfa a questa condizione. Molti acidi provenienti da diverse fabbriche riducono più o meno l'acetato mercurico, a seconda della quantità di acidi non saturi che contengono.

di acqua acidulata con 5 cm.³ di acido acetico glaciale. Il canfene aveva reagito completamente e s'era trasformato nel composto aceto-mercurico insolubile, sotto forma di un precipitato bianco-giallognolo, che, lavato con acqua e disseccato nel vuoto su acido solforico, pesa gr. 10,5 e fonde verso 187°. Per 2 gr. canfene si calcola gr. 9,8 composto C₁₀H₁₆O (Hg C₂H₃O₂)². I gr. 10,5 di composto si sospesero in acido cloridrico diluito (1 vol. acido concentrato, 1 vol. acqua), e si riscaldarono a bagno-maria con zinco granulato in matraccio munito di refrigerante ascendente, per 8 ore; indi si distillò in corrente di vapore. Col vapor d'acqua si raccolsero gr. 1,4 di canfene.

b) Canfene gr. 2 sciolti in 5 cm.³ benzolo, trattati colla stessa quantità di soluzione di acetato mercurico (16 in 64 acq.), fatti bollire per 2 ore a ricadere, e distillata in seguito la massa in corrente di vapore; si separarono cm.³ 4,3 di benzolo, che più non reagiva coll'acetato mercurico: e dal precipitato, il quale, lavato e disseccato, pesava gr. 9,63 e fondeva verso 190°, si riottennero gr. 1,88 di canfene.

c) Canfene gr. 2 sciolti in 5 cm.³ pinane, trattati colla stessa quantità di soluzione di acetato mercurico (16 in 64 acq.), bolliti a ricadere per 2 ore, dettero nel distillato cm.³ 4,5 pinane; e dal composto aceto-mercurico pesante gr. 10 e fus. a 188°-189°, si riottenne gr. 1,7 di canfene.

d) Canfene gr. 1, sciolti in cm.³ 2 pinene Wallach, vennero bolliti a ricadere per ore 2,30 con gr. 23 acetato mercurico sciolti in 92 gr. di acqua acidulata con 2 cm.³ di acido acetico. La massa distillata in corrente di vapore, più non svela terpene inalterato. Il precipitato di acetato mercurioso e di composto aceto-mercurico del canfene, sul quale si osservavano delle piccole goccioline di mercurio ridotto, si filtrò, si lavò con acqua, indi si riscaldò a bagno-maria con acido cloridrico e zinco. Dopo 8 ore di riscaldamento a ricadere, si distillò in corrente di vapore, e nel distillato si raccolse circa gr. 0,7 di canfene. Le acque filtrate si svaporarono a secco a bagno-maria, ed il residuo si riprese con etere. L'etere, lavato con acqua e distillato, lasciò un residuo oleoso, che, trattato con cloridrato di semicarbazide ed acetato potassico, dette gr. 0,95 di semicarbazone del diossipinene, circa il 30 % del pinene adoperato.

IV. La miscela complessa di 2 cm.³ pinene Wallach, 2 cm.³ cimene, 2 cm.³ pinane, 1 gr. canfene, si trattò con gr. 33 di acetato mercurico secco disciolti in 132 cm.³ di acqua acidulati con 5 cm.³ di acido acetico. Si fece bollire a ricadere per ore 2,30, mantenendo viva l'ebollizione ed agitando di frequente la massa per rompere i grumi di composti di mercurio che andavano man mano formandosi. Dal distillato in corrente di vapore si separarono cm.³ 3,5 di olio, miscela di cimene e pinane, che più non reagiva con acetato mercurico. segno che la reazione era avvenuta completa. Dalla

massa di acetato mercurioso e composto aceto-mercurico del canfene, col trattamento con zinco ed acido cloridrico e successiva distillazione in corrente di vapore, si separarono circa gr. 0,6 di canfene, che si conservò liquido per qualche giorno, ma che infine cristallizzò. Le acque evaporate a bagno-maria, il residuo ripreso con etere, la soluzione eterea lavata ripetutamente con acqua, lasciarono alla distillazione un olio colorato in giallo rosso, che, sciolto in alcool e trattato con soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide ed acetato potassico, dette gr. 0,85 di semicarbazone del diossipinene. circa il 25 % del pinene adoperato.

Riassumendo i risultati sperimentali esposti, risulta:

1°) Che la reazione ossidante esercitata dalla soluzione acquosa di acetato mercurico viene grandemente agevolata dall'azione del calore, anche nel caso che, come pel canfene, si formi un composto aceto-mercurico del terpene.

2°) Che l'acetato mercurico non reagisce cogli idrocarburi aromatici — fatto già rilevato nelle mie ricerche del 1901 — nè colle cicloparaffine, come ho dimostrato nel 1904 ⁽¹⁾ studiando col dott. Angeloni l'inattività di tale soluzione sull' 1-3-dimetilcicloesano dall'acido canforico, nè cogli idrocarburi $C_{10}H_{18}$ biciclici, tipo pinane. Questi fatti, confermati dal Tausz, vennero completati da lui collo studio delle paraffine che si dimostrano non reazionabili.

3°) Che l'acetato mercurico reagisce quantitativamente sul canfene formando il composto aceto-mercurico di un ossicanfene che, decomposto con zinco ed acido cloridrico, ridà il canfene in quantità oscillanti fra il 70 e 94 % dell'adoperato. Tali differenze provengono dalla difficoltà tecnica di condensare quantitativamente piccole porzioni di canfene nella distillazione in corrente di vapore.

4°) Che da una miscela di terpeni, cicloidrocarburi, carburi aromatici e paraffine, la soluzione acquosa di acetato mercurico serve a separare i terpeni.

A questo proposito io mi permetto di rivolgere pubblicamente la preghiera ai miei colleghi chimici che maneggiano e scoprono nuovi terpeni, di voler provare su di essi l'azione della detta soluzione. Si completerà così il processo d'analisi immediata della parte terpenica delle essenze che le mie ricerche hanno abbozzato.

⁽¹⁾ R. A. L., tom. XIII, ser. 5^a pag. 142 (1904).