RICERCHE SOPRA UNA NUOVA CLASSE DI ALCOLI

DI A. CAHOURS ET A-W. HOFMANN.

(Comp. Rend. t. 42, p. 217)

Sottomettendo alla distillazione la glicerina, sia sola che unita a bisolfato di potassa o ad acido fosforico anidro, Redtenbacher ottenne un prodotto singolare, cui diede il nome di *acroleina*. Questa sostanza ha tutti i caratteri di un'aldeide, e, come l'aldeide vinica, si cangia sotto l'influenza dei corpi ossidanti in un acido che chiamò *acido acrilico*.

Le sperienze di Will e di Werteim sull'essenza d'aglio e di senapa avendo mostrato tra questi corpi e l'acroleina un'analogia di composizione, condussero naturalmente a ravvicinare tali sostanze. Finalmente le importantissime ricerche di Berthelot e Deluca sul propilene iodato, e segnatamente la trasformazione di quest'ultimo prodotto in essenza di senapa in contatto del solfocianuro di potassio, arrecarono una nuova e luminosa conferma alle analogie dedotte dalla analisi.

Partendo dai dati precedenti, gli A.A. sono riusciti ad ottenere in questa nuova serie, che chiamano con ragione *serie acrilica*, i termini corrispondenti all'alcole, all'etere, ed agli eteri composti della serie vinica, valendosi della reazione del propilene iodato sui diversi sali d'argento. Infatti dall'azione reciproca dell'ossalato di argento e del propilene iodato si ottiene ioduro d'argento ed ossalato acrilico il quale, separato dall'ioduro d'argento, lavato con acqua, disseccato sul cloruro di calcio e poscia distillato, si presenta sotto forma di un liquido incolore, limpido, più pesante dell'acqua, dotato di un odore aromatico che ricorda quello dell'etere ossalico, che bolle a 207.^o e che all'analisi dà una composizione che si accorda colla formula

Questo composto trattato con un eccesso di ammoniaca secca si trasforma in ossamide ed in alcole acrilico. È questo un liquido

incoloro, mobilissimo, di odore piccante che ricorda quello della senapa, bolle a 103.^o e dall'analisi del quale si ricava la formula

L'alcole acrilico brucia con fiamma molto più splendida che l'alcole ordinario. Si mesce all'acqua in ogni proporzione. Trattato col potassio, sviluppa idrogeno e si trasforma in una materia gelatinosa che corrisponde all'alcole potassato. Quest'ultimo corpo è immediatamente decomposto dall'ioduro acrilico (propilene iodato), si deposita in abbondanza dell'ioduro di potassio, e nel tempo stesso si forma un liquido più leggero dell'acqua, affatto insolubile in essa, che corrisponde all'etere ordinario. La reazione si spiega facilmente coll'equazione

Trattando l'alcole potassato coll'ioduro acrilico, ovvero l'alcole acrilico potassato coll'ioduro d'etile, si forma dell'ioduro di potassio, ed ottiensì un liquido limpido, incoloro, aromatico, che è un etere misto contenente i radicali etile ed acrole.

Il fenolo potassato dà risultati analoghi reagendo coll'ioduro acrilico.

Distillando l'alcole acrilico col cloruro, bromuro o ioduro di fosforo, si ottiene colla più grande facilità l'etere cloridrico, bromidrico e iodidrico di questa serie.

L'alcole acrilico si discioglie, senza colorarsi, nell'acido solforico al massimo di concentrazione, generando un acido copulato che forma colla barite un sale solubile e cristallizzabile.

Questo sale è anidro e la sua analisi conduce alla formula

L'acido fosforico anidro scompone l'alcole acrilico sotto l'influenza di un dolce calore; si sviluppa un gas incoloro, che brucia con fiamma luminosissima; sebbene non sia stata fatta l'analisi di questo gas, l'analogia induce a rappresentare la sua composizione colla formula C^6H^4 .

L'alcole acrilico è prontamente alterato dagli agenti ossidanti. Una mescolanza d'acido selforico e di bicromato di potassa lo decompone con grande energia producendo acroleina ed acido acrilico. Il nero di platino dà luogo alla stessa metamorfosi. Infine trattato con potassa e solfuro di carbonio, dà un composto che cristallizza in belli aghi gialli simile allo santato di potassa, ed al quale l'analisi assegna una formula analoga.

Col mezzo dell'alcole stesso, dell'acido vinico o dell'ioduro acrilico, si ottengono con facilità gli altri termini di questa serie. Ecco alcuni eteri acrilici ottenuti con questo metodo dagli AA.

L'*acrilico-ossametano* o l'*ossamato d'acrilico* si forma aggiungendo a piccole porzioni dell'ammoniaca all'ossalato acrilico infino a che incomincia a formarsi dell'ossamide. La soluzione filtrata dà colla evaporazione dei magnifici cristalli solubili nell'alcole.

Il *carbonato d'acrilico* è un olio più leggero dell'acqua, che si genera facilmente dall'azione del sodio sull'ossalato. Una soluzione alcolica di questo composto trattata colla barite dà del carbonato di questa base rigenerando l'alcole.

Il *benzoato d'acrilico* si forma facilmente per l'azione del cloruro di benzoile sopra l'alcole acrilico. È un liquido più pesante dell'acqua, che bolle a 220° , ed ha un odore aromatico analogo a quello dell'etere benzoico. L'analisi assegna ad esso la formula

Lo stesso corpo si ottiene facilmente dall'azione reciproca dell'ioduro acrilico e del benzoato d'argento.

L'*acetato d'acrilico* ottenuto dall'azione dell'ioduro acrilico sull'acetato d'argento è un liquido incolore, limpidissimo, più leggero dell'acqua, e dotato di un odore aromatico analogo a quello dell'etere acetico. La sua formula dedotta dall'analisi è

Il cianato d'argento è fortemente alterato, anche a freddo, dall'ioduro acrilico; il calore prodotto dalla reazione è abbastanza grande perchè il composto che ne risulta distilli quasi per intero. Si ottiene un liquido incolore, limpidissimo, che bolle a 82° , ed

ha un odore penetrantissimo analogo a quello dell'etere cianico, e che eccita una lacrimazione abbondante. L'analisi di questo prodotto porta alla formola $C^8H^5NO^2 = C^2NO, C^6H^5O$, che è il *cianato acrilico*. Questo composto se si scalda leggermente con ammoniaca, scompare tosto, ed il liquido fornisce coll'evaporazione una magnifica sostanza cristallizzata, la quale non è altro che l'urea acrilica. Infatti l'analisi assegna a questo composto la formola

che non differisce dalla tiosinamina

che dall'essere il solfo sostituito da quantità equivalenti di ossigeno.

L'anilina produce col cianato acrilico una sostanza analoga che cristallizza facilissimamente.

Scaldato con acqua il cianato acrilico si solidifica, ed il prodotto ha le proprietà e la composizione della sinapolina, vale a dire della diacrilurea. Difatti dall'analisi fatta dagli AA. si deduce la formola

e la sua genesi è spiegata dall'equazione seguente:

Il cianato acrilico fatto bollire con una soluzione concentrata di potassa si converte rapidamente in sinapolina, la quale sottoposta alla distillazione si trasforma in una mescolanza di metilammina, propilammina ed acrilammina. Quest'ultima distilla fra 180.^o e 190.^o.

Ecco i termini conosciuti di questa nuova serie coi loro corrispondenti della serie vinica:

$C^6H^6O^2$ alcole acrilico,	$C^4H^6O^2$ alcole vinico,
C^6H^5O , ovvero $C^{12}H^{10}O^2$ etere acrilico,	C^4H^5O , ovvero $C^8H^{10}O^2$ etere ordinario,
C^6H^5Ch cloruro acrilico,	C^4H^5Ch cloruro etilico,

C^6H^5Br bromuro acrilico,	C^4H^5Br bromuro etilico,
C^6H^5I ioduro acrilico,	C^4H^5I ioduro etilico,
C^6H^5S solfuro acrilico (essenza di aglio),	C^4H^5S solfuro etilico,
C^6H^5O , C^2S^4 santato acrilico,	C^4H^5O , C^2S^4 santato etilico,
C^6H^5S , C^2NS solfocianuro (essenza di senapa),	C^4H^5S , C^2NS solfocianuro etilico,
C^6H^5O , C^2NO cianato acrilico,	C^4H^5O , C^2NO cianato etilico,
C^6H^5O , C^2O^5 ossalato acrilico,	C^4H^5O , C^2O^5 ossalato etilico,
C^6H^5O , $C^4H^2NO^5$ ossamato acrilico,	C^4H^5O , $C^4H^2NO^5$ ossamato etilico,
C^6H^5O , CO^2 carbonato acrilico,	C^4H^5O , CO^2 carbonato etilico,
C^6H^5O , $C^4H^5O^5$ acetato acrilico,	C^4H^5O , $C^4H^5O^5$ acetato etilico,
C^6H^5O , $C^{14}H^5O^5$ benzoato acrilico,	C^4H^5O , $C^{14}H^5O^5$ benzoato etilico,
C^6H^5O , SO^5 , HO , SO^5 acido solfoacrilico,	C^4H^5O , SO^5 , HO , SO^5 acido solfovinico,
$C^6H^4O^2$ aldeide acrilica (acroleina),	$C^4H^4O^2$ aldeide vinica.
$C^6H^4O^4$ acido acrilico,	$C^4H^4O^4$ acido acetico,
C^6H^6 idrocarburo (propilene),	C^4H^6 idrocarburo (acetene),
$C^6H^8N^2O^2$ urea acrilica,	$C^6H^8N^2O^2$ urea etilica,
$C^{14}H^{12}N^2O^2$ diacrilurea (sinapolina),	$C^{10}H^{10}N^2O^2$ dietilurea,
$C^8H^8N^2S^2$ urea acrilica solforata (tiosinnamina),	$C^6H^8N^2S^2$ urea etilica solforata.

Dall'esposto si vede chiaramente come dall'alcole acrilico discende una serie parallela a quella dell'alcole ordinario, la cui formola generale è $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Sarebbe interessante ottenere di questa serie l'etere acrilocianidrico perchè, sotto l'influenza della potassa, dovrebbe dare un acido omologo all'acido acrilico.