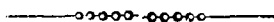


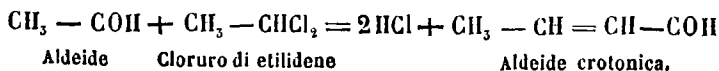
mie è completa, e le spiegazioni concordano pienamente con quella data più sopra da me. Da ciò noi possiamo inoltre inferire che anche quei corpi i quali per la trazione si raffreddano e si riscaldano per la detrazione, debbono riscaldarsi per una serie ripetuta di rapidi stiramenti, imperocchè anche in tali corpi una porzione dell'energia spesa deve essersi trasformata in lavoro interno, e quindi in calore. Ed è su questa quistione che mi propongo di ritornare in un'altra circostanza.



SINTESI DELL' ALDEIDE CROTONICA ;
DI EMMANUELE PATERNO' E DOMENICO AMATO.

(Estratto dal *Giorn. di Scienze Naturali ed Econ.* Vol. VI 1870, Palermo)

Or sono pochi mesi uno di noi, in una memoria intorno all'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurato (1), espresse l'opinione che bisognava spiegare la formazione dell'ossicloruro di etilidene $C_4H_8Cl_2O$, ammettendo che nell'azione dell'acido cloridrico sull'aldeide si forma prima del cloruro di etilidene, il quale trovandosi in presenza di un eccesso di aldeide vi si somma molecola a molecola. A confermare ciò abbiamo riscaldato in tubi chiusi dell'aldeide con cloruro di etilidene. Ancora non abbiamo fatto uno studio completo dei prodotti che si sono formati, ma sembra che, oltre all'aldeide e al cloruro di etilidene inalterati, si ottenga dell'ossicloruro di etilidene dell'aldeide e dell'aldeide crotonica, la quale è il prodotto principale. La sua formazione si spiega facilmente con l'equazione che segue:



(1) *V. Nuovo Cimento*, T. II. p. 145.

La presenza dell'ossicloruro di etilidene potrebb' essere dovuta all'azione dell'acido cloridrico, che si forma in quest'ultima reazione, sull'aldeide inalterata.

Ancora non siamo riusciti a preparare per questa via l'aldeide crotonica allo stato puro, ma l'abbiamo soltanto ottenuto sotto forma di un olio di densità poco diversa di quella dell'acqua, di un odore irritantissimo e volatile sopra 90°. Questo prodotto esposto all'aria assorbe dell'ossigeno e si trasforma in un acido cristallizzato, solubile nell'acqua, che presenta il punto di fusione e tutte le altre proprietà che caratterizzano l'acido crotonico ottenuto da Will e Koerner (1) per mezzo del cianuro di allile, preparato al mironato potassico; il quale secondo Claus (2), è identico a quello che si ottiene partendo dal cianuro di allile artificiale. Noi eravamo occupati a studiare meglio l'aldeide crotonica ed i suoi derivati quando ci pervenne una memoria del Kekulé sullo stesso argomento (3); la qual cosa ci ha spinto a pubblicare i risultati che avevamo ottenuto così incompleti come sono. In questo importantissimo lavoro il Kekulé dimostra che il composto C_4H_6O , ottenuto dieci anni avanti dal Prof. Lieben per l'azione delle affinità deboli sull'aldeide, non è altra cosa che l'aldeide crotonica. In vero non possiamo astenerci dall'accennare che anche noi avevamo sospettato la stessa cosa sin dal principio delle nostre ricerche, e che lo stesso Lieben, già da molto tempo non considerava più questo corpo come $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O$, ma era convinto che esso era un prodotto di condensazione per mezzo delle affinità del carbonio. Ciò naturalmente non poteva prevedersi al tempo in cui Lieben pubblicò il suo lavoro (4).

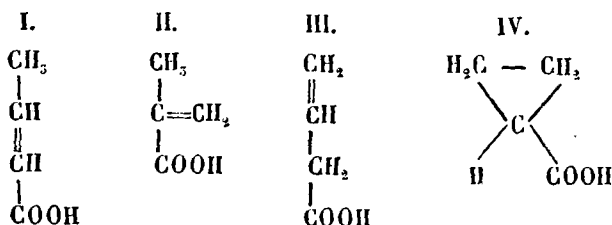
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*.

(2) *Ibid.*, B. CXXXI, S. 58, 1864.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, B. II, S. 365. Luglio 1869.

(4) *Sitzungsb. der Kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, B. XI, S. 656.

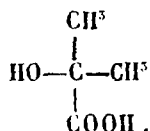
Le formole possibili per esprimere la costituzione dell'acido crotonico sono quattro :



Nella formola I e nella II è contenuto un metile. Nella formola IV tre atomi di carbonio formano *catena chiusa*, in modo che nessun atomo di carbonio è legato con altro carbonio per più di una affinità.

Con molta probabilità la formola I è quella dell'acido crotonico ottenuto da noi e da Kehulé, il quale dall'altra parte è forte identico a quello preparato da Will e Koerner e da Claus.

La formola II rappresenta l'acido metacrilico ottenuto nel 1865 da Franklaud e Duppa (1), trattando il dimetossalato di etile col tricloruro di fosforo e saponificando l'etere metacrilico che ne deriva. Infatti dopo le ricerche di Markownikoff (2), non resta più dubbio che l'acido dimetossalico abbia la costituzione espressa dalla formola seguente :

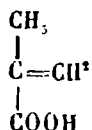


Ora eliminando l'ossidrilico alcolico di questo acido allo stato di acqua l'altro atomo d'idrogeno sarà fornito da uno

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. CXXXVI, S. 1.

(2) *Ibid.*, B. CXLVI, f. 550, 1868.

dei due metili, mentre un metile resterà inalterato, quindi l'acido che si forma deve essere :

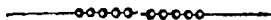


che è la formola superiormente data.

La III rappresenta secondo Kekulé l'acido crotonico ottenuto recentemente da Stacewicz (1) trattando con l'argento un miscuglio di acido cloracetico e di cloroacetene.

In quanto all'acido estratto da Schlippe dal *craton tiglium* pare che sia considerato dal Kekulé come identico a quello di Stacewicz. Però noi fondandoci sulla legge molto probabile che *per l'azione della potassa negli acidi della serie acrilica si distaccano i due atomi di carbonio congiunti per due affinità*, siamo condotti ad un risultato diverso: infatti se l'acido di Stacewicz ha la formola III dovrebbe dare per l'azione della potassa del proprionato e del formiato mentre quello di Schlippe dà acetato solamente.

Noi ci proponiamo di fare uno studio più esatto della reazione sopraccennata e di estenderla agli altri termini della serie grassa ed alla serie aromatica, facendo osservare sin da ora che, nel caso in cui è generale, può servire a fare la sintesi tanto degli acidi naturali della serie acrilica quanto dei loro isomeri, e che, a cagion di esempio, si otterrebbero due composti diversi facendo agire il cloruro di etilidene sull'aldeide propilica o pure facendo agire il cloruro di propilidene sull'aldeide acetica.



(1) *Zeitschrift für Chemie*, Neue Folge, B. V, S. 521. Giugno 1869.