

317

G. NATTA, G. MAZZANTI, G. PREGAGLIA E M. PERALDO

Preparazione e struttura di alti polimeri lineari dell'esino-1

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 89

ROMA 1959

12. Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI, Gianfranco PREGAGLIA e Mario PERALDO. — Preparazione e struttura di alti polimeri lineari dell'esino-1.

Riassunto. — E' stata studiata la polimerizzazione dell'esino-1 con catalizzatori, agenti con meccanismo anionico coordinato, preparati da sali diversi di titanio e alluminio trietile. I polimeri ottenuti sono stati frazionati mediante estrazione con solventi. Il polimero insolubile in acetone bollente ottenuto usando come composto di titanio il TiCl_3 (modificazione α) presenta alto peso molecolare ed una struttura sostanzialmente lineare.

L'esame del comportamento chimico di questo polimero con i reattivi caratteristici dei doppi legami e l'esame degli spettri di assorbimento nell'ultravioletto, nell'infrarosso e di diffrazione di raggi X hanno consentito di chiarire alcuni aspetti interessanti della struttura di questo polimero, nella cui catena principale sostanzialmente si succedono alternativamente legami semplici e doppi legami.

Vengono discusse le proprietà di tale polimero e viene attribuita alla non perfetta planarità della catena principale, dovuta all'ingombro sterico dei gruppi laterali, la mancanza delle proprietà caratteristiche delle catene costituite da lunghe sequenze di doppi legami coniugati.

In una precedente Nota ⁽¹⁾ avevamo comunicato alcuni risultati preliminari sulla polimerizzazione di composti acetilenici con catalizzatori ottenuti per reazione di composti di metalli di transizione con composti metallorganici.

In tale comunicazione venivano riportati i risultati ottenuti nella polimerizzazione stereospecifica dell'acetilene con catalizzatori particolari (preparati da alluminio trietile e tetralcolati di titanio) con l'ottenimento di polimeri contenenti tratti lineari di catene formati da sequenze di doppi legami coniugati con configurazione trans. Questo polimero mostra all'esame con i raggi X una certa cristallinità, mentre con i più tipici catalizzatori Ziegler si ottengono polimeri dell'acetilene completamente amorfi. Uno studio più approfondito degli alti polimeri dell'acetilene incontra difficoltà a causa della loro completa insolubilità in tutti i solventi.

⁽¹⁾ G. NATTA, G. MAZZANTI e P. CORRADINI, Rend. Accad. Lincei, [8], 25, 3 (1958).

Riferiamo ora sui risultati ottenuti polimerizzando con catalizzatori dello stesso tipo monomeri acetilenici, corrispondenti alla formula generale $R-C\equiv CH$ dove R è un alchile, che forniscono invece alti polimeri solubili in idrocarburi. Questi polimeri possono perciò essere studiati più agevolmente di quelli dell'acetilene e costituiscono una interessante classe di idrocarburi altamente insaturi.

In questa comunicazione verrà descritta in particolare la polimerizzazione dell'esino-1 con catalizzatori preparati da composti diversi di titanio e alluminio trialchili. Verranno inoltre illustrate le proprietà fisiche e chimiche dei polimeri ottenuti e le ricerche effettuate per stabilirne la struttura.

1) POLIMERIZZAZIONE DELL'ESINO-1 CON CATALIZZATORI PREPARATI DA COMPOSTI DI TITANIO E ALLUMINIO TRIALCHILI

Abbiamo effettuato prove di polimerizzazione dell'esino-1 sia con catalizzatori solubili in idrocarburi preparati da composti metallorganici e alcolati di metalli di transizione (ad es. da tetrabutolato di titanio e alluminio trietile), sia con catalizzatori insolubili preparati a partire da alogenuri di metalli di transizione (ad es. da cloruri di titanio e alluminio trietile).

Con catalizzatori del primo tipo, che nel caso dell'acetilene risultano stereospecifici per la produzione di polimeri aventi configurazione *trans* dei doppi legami interni, sono stati ottenuti, nel caso dei monomeri acetilenici superiori, soltanto polimeri oleosi, a basso peso molecolare, solubili in acetone.

Tra i catalizzatori preparati da alogenuri di metalli di transizione sono stati provati sia quelli preparati da alogenuri solubili, come ad es. il $TiCl_4$, che risultano solo parzialmente stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine, sia quelli preparati da alogenuri solidi cristallini insolubili in idrocarburi, quali ad es. il $TiCl_3$ violetto (modificazione α), che consentono nella polimerizzazione delle α -olefine le più elevate stereospecificità.

Il prodotto di reazione si presenta in quest'ultimo caso come una massa vischiosa, molto rigonfiata dal solvente di polimerizzazione. Procedendo nel modo che è dettagliatamente indicato nella parte sperimentale, si separano i polimeri oleosi, solubili in acetone, a basso peso molecolare, dai polimeri gommosi, ad alto peso molecolare, insolubili in acetone ma completamente solubili in etere, benzolo, tetracloruro di carbonio e cicloesano.

TABELLA I.

Comp. di titanio		Al(C ₂ H ₅) ₃		n-ep- no cm ³	Mono- mero g	Condiz. di polimerizz.		Prodotto ottenuto		% polimeri oleosi estraibili con acetone	% polimeri ad alto peso moleco are insolubili in acetone
tipo	moli	moli				T°C	Durata ore	g	$\frac{\text{g polimero}}{\text{g monomero}} \cdot 100$		
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	0,02	0,05		50	30	80	1½	7,9	26,3	62	37,5
TiCl ₃	0,0246	0,05		90	30	40	2	6,6	22	24,2	75
TiCl ₃	0,021	0,05		150	30	20	6	14,2	47,6	12,45	87,5
TiCl ₃	0,0078	0,0264		150	30	-20/+10		9,5	31,6	14,5	85
TiCl ₃	0,022	0,05		10	42	0	18	27,4	65,3	9,52	90,2
TiCl ₃	0,0259	0,05		250	50	18	94	42,2	86,4	14,5	85

In tabella 1 sono riportate alcune delle prove effettuate ed i risultati ottenuti.

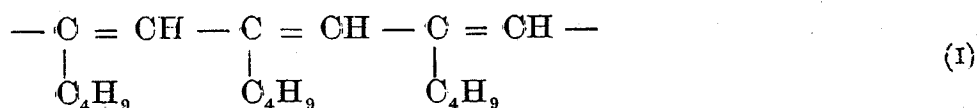
Nelle frazioni oleose, solubili in acetone, è stata rilevata in base all'esame I.R. anche la presenza di nuclei aromatici e ciò dimostrerebbe che queste frazioni sono costituite da polimeri a struttura non regolare e non del tutto lineare.

Gli spettri I.R. della frazione insolubile in acetone, che sono risultati riproducibili, non mostrano invece le bande dei nuclei aromatici. Le loro soluzioni presentano elevate viscosità intrinseche, indizio questo di struttura prevalentemente lineare.

In base all'esame degli spettri I.R. dei polimeri insolubili in acetone, è stato possibile concludere che la loro struttura non è sostanzialmente influenzata nè dalla valenza dell'alogenuro di titanio usato nella preparazione del catalizzatore, nè dalle condizioni di polimerizzazione.

Si è invece osservato che la temperatura di polimerizzazione influenza le rese in polimero insolubile in acetone e che, per ottenere alte rese in polimeri ad alto peso molecolare, è conveniente operare a temperature non superiori a quella ambiente.

La solubilità negli idrocarburi, l'alta viscosità dei polimeri dell'esino-1 insolubili in acetone, e le nostre conoscenze sul comportamento dei catalizzatori a base di TiCl_3 stereospecifici nella polimerizzazione delle olefine e delle diolefine coniugate, ci hanno indotto sin dall'inizio a prevedere per il poliesino la presenza di una catena principale avente una struttura del tipo:



La differenza del comportamento nella polimerizzazione dell'esino-1 rispetto all'acetilene, che con catalizzatori di questo tipo fornisce polimeri fortemente reticolati, poteva essere attribuita al fatto che il composto (1) non può ulteriormente polimerizzare con i catalizzatori eterogenei a causa degli impedimenti sterici dei gruppi butilici.

Il fatto che non siano noti alti polimeri lineari fortemente insaturi del tipo (1) ci ha indotto ad approfondire lo studio dei polimeri solidi, insolubili in acetone, preparati in presenza di quei catalizzatori ottenuti da TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ che forniscono i polimeri grezzi più ricchi di queste frazioni.

La conoscenza della struttura dei polimeri ottenibili con catalizzatori stereospecifici presentava inoltre interesse per prevedere il compor-

tamento dell'esino-1 nella copolimerizzazione con α -olefine, come mezzo per introdurre insaturazioni nelle catene lineari delle poli- α -olefine.

2) STABILITÀ DEL POLIESINO-1

Il poliesino-1 è sensibilissimo all'azione dell'ossigeno molecolare, anche a temperatura ambiente. Pertanto, per conservare questo polimero è necessario mantenerlo in atmosfera di azoto purissimo.

Anche in assenza di ossigeno il poliesino si altera spontaneamente se mantenuto lungamente a temperatura più alta di quella ambiente come è facilmente rilevabile dalle variazioni dello spettro infrarosso. Abbiamo perciò effettuato alcune prove per determinarne la stabilità.

Come è indicato nel paragrafo in cui sarà dettagliatamente discusso l'esame I.R. del poliesino, è stato possibile stabilire che il polimero non si altera apprezzabilmente per riscaldamento alla temperatura di 60° C per un periodo di circa 2 ore (condizioni da noi adottate per l'estrazione con acetone del polimero grezzo).

Un trattamento in atmosfera di azoto per 20 ore in soluzione benzenica mantenuta all'ebollizione, oppure per 6 ore in soluzione di xilolo bollente è accompagnato invece da nette variazioni dello spettro I.R.

L'andamento della trasformazione per successivi tempi di riscaldamento è chiaramente indicato in fig. 4, dove sono riportati gli spettri a temperatura ambiente di un campione di poliesino riscaldato precedentemente tra due lamine di cloruro sodico.

3) ESAMI CHIMICO-FISICI EFFETTUATI

A) *Raggi X*. — L'esame coi raggi X dimostra che i campioni di poliesino-1 da noi preparato sono amorfi a temperatura ambiente. Poiché anche il poliesino-1 isotattico è amorfo, non è possibile dall'esame coi raggi X stabilire se le cause della non cristallizzabilità sono dovute ad irregolarità strutturali delle catene principali o più semplicemente (come nel caso del poliesene-1 isotattico e di certi polistiroli sostituiti) all'ingombro sterico dei gruppi laterali. Gli spettri ottenuti nell'esame con i raggi X della frazione di poliesino-1 insolubile in acetone bollente, presentano notevoli analogie con quelli del poliesene-1, dimostrando che le macromolecole del poliesino esaminato presentano una struttura lineare ed inoltre ingombri e distanze intermolecolari praticamente identici a

quelli del poliesene-1 (fig. 1). Ciò conferma che la catena del poliesino-1 presenta, almeno prevalentemente, la struttura indicata in (I).

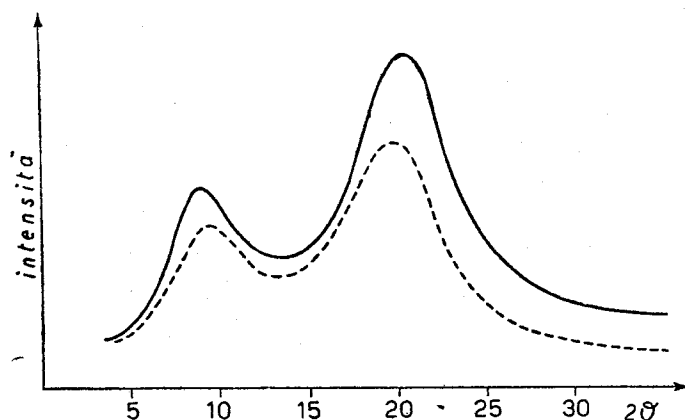


FIG. 1. - Spettro di diffrazione dei raggi X ($\text{Cu K } \alpha$) del poliesino-1 (linea a tratto continuo) e del poliesene-1 (linea tratteggiata).

B) *Peso molecolare*. — Misure di viscosità intrinseca, in soluzione di toluolo, hanno fornito valori tutti aggirantesi intorno a $0,7.100 \text{ cm}^3/\text{g}$, confermando che si tratta di prodotti contenenti macromolecole lineari di notevole lunghezza e perciò ad alto peso molecolare.

L'alto peso molecolare medio del polimero è stato confermato dal fatto che gli abbassamenti crioscopici in benzolo sono troppo piccoli per consentire una determinazione di peso molecolare per questa via.

C) *Assorbimento nel visibile e nell'ultravioletto*. — L'esame dello spettro di assorbimento nell'ultravioletto e nel visibile di soluzioni di poliesino in eptano o in cloroformio, non ha mostrato la presenza di mas-

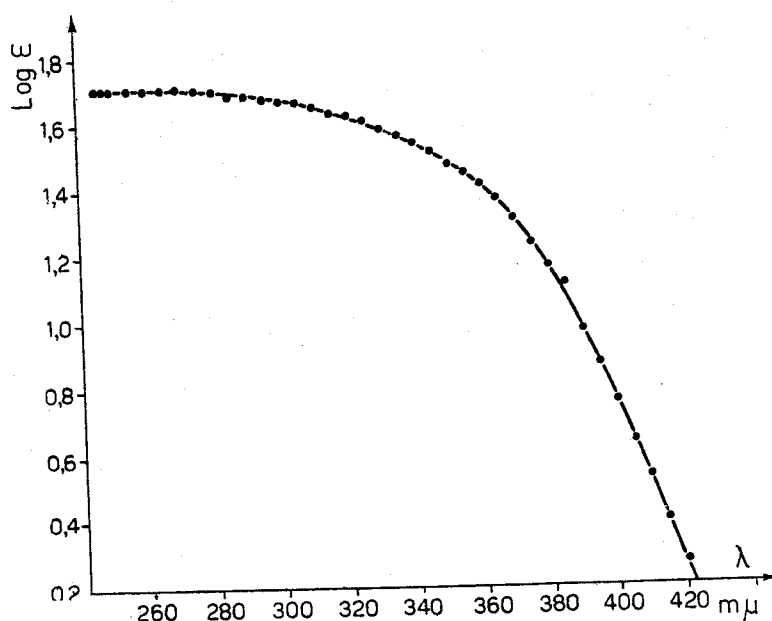


FIG. 2. - Spettro di assorbimento ultravioletto del poliesino-1

simi di assorbimento (vedi fig. 2), mentre il coefficiente di estinzione cresce continuamente all'aumentare delle lunghezze d'onda.

Ciò differisce da quanto è stato rilevato per i polimeri lineari dell'acetilene a basso peso molecolare ⁽²⁾ ed anche per i bassi polieni coniugati non frequentemente sostituiti aventi struttura definita. Questi ultimi presentano infatti in generale netti massimi di assorbimento nell'ultravioletto e nel visibile, e la posizione di questi massimi dipende dal numero di doppi legami coniugati (vedi tabella II) ⁽³⁾.

TABELLA II.

EFFETTO DELLA CONIUGAZIONE SUGLI SPETTRI NELL'ULTRAVIOLETT
E NEL VISIBILE

Numero di doppi legami nei sistemi coniugati	$\lambda_{\max}$ Å	$\epsilon_{\max}$ Å	Composto
1	1.625	15.000	etilene
2	2.170	21.000	1,3-butadiene
3	2.650	53.000	2,4,6-octatrien-1-olo
4	2.990	64.000	2,4,6,8-decatetraen-1-olo
	3.110	—	
5	3.280	51.000	vitamina A
6	3.600	70.000	2,4,6,8,10,12-tetradecaesaene
8	4.200	36.000	diidro- β -carotene
9	4.700	160.000	5,6-diidro- α -carotene
10	4.450	145.000	α -carotene
11	4.500	140.000	β -carotene
15	5.090	128.500	decapreno- β -carotene

D'altra parte è noto che la sostituzione di atomi di idrogeno di un poliene lineare con gruppi alchilici saturi determina uno spostamento dei massimi di assorbimento nell'ultravioletto verso lunghezze d'onda maggiori. E' da notare però che i dati riportati in letteratura ⁽⁴⁾ riguardano composti a basso peso molecolare e con struttura relativamente semplice (vedi tabella III).

(2) E. LOMBARDI e L. GIUFFRÈ, Rend. Accad. Lincei, [8], 25, 70 (1958).

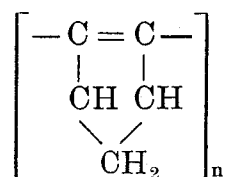
(3) G. W. WHELAND, Resonance in organic chemistry, John Wiley New York, (1955) pag. 260.

(4) R. NORMAN JONES, J. Am. Chem. Soc., 65, 1818 (1943); F. A. ASKEW, J. Chem. Soc., 1935, 509; H. BOOKER, L. K. EVANS e A. E. GILLAM, J. Chem. Soc., 1940, 1543.

TABELLA III.

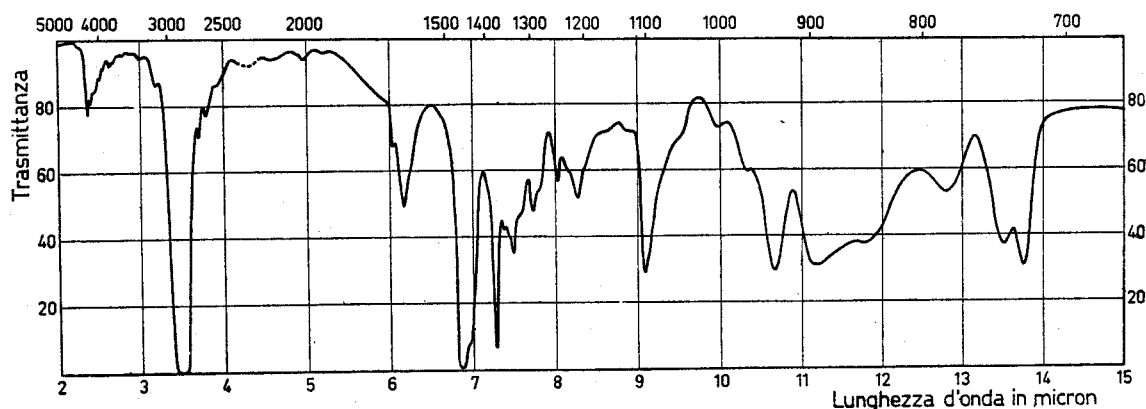
Composto	$\lambda_{\max}$ Å
butadiene	2.170
isoprene	2.230
cis-1,3-pentadiene	2.260
2,3-dimetil-1,3-butadiene	2.270
1,3,5-esatriene	2.600
2,5-dimetil-1,3,5-esatriene	2.720

L'unico poliene con atomi di idrogeno frequentemente sostituiti da gruppi alchilici, a peso molecolare relativamente alto e di cui sia noto l'assorbimento nell'U.V. e nel visibile, è il policiclopentadiene preparato usando come catalizzatore di polimerizzazione l'acido tricloro-acetico. Questo polimero di colore rosso intenso corrisponde secondo Eisler alla formula



e non presenta massimi di assorbimento nell'ultravioletto, almeno per $\lambda > 2800 \text{ Å}$ ⁽⁵⁾. Ciò è stato attribuito ad una mancanza di complanarità dei doppi legami dovuta ad impedimenti sterici.

D) *Assorbimento nell'infrarosso.* — Lo spettro I.R. del poliesino-1 tra 2 e 15 μ è riportato in figura 3. In tutti i campioni di poliesino esaminati all'infrarosso è presente una larga zona di assorbimento tra 5,4 e

FIG. 3. - Spettro I.R. del poliesino-1 tra 2 e 15 μ .

⁽⁵⁾ J. Polymer Sci., 8, 157 (1952).

6 μ che attribuiamo al poliesino, dato che è sempre presente anche in campioni preparati di fresco e sicuramente non ossidati. Va osservato però che negli spettri di campioni anche leggermente ossidati l'assorbimento in questa zona aumenta notevolmente e si notano minimi tra 5,9 e 6 μ ed a 5,68 μ dovuti evidentemente a gruppi carbonilici. Nei campioni ossidati è pure presente una banda larga a circa 2,92 micron attribuibile a ossidrili, verosimilmente di idroperossidi.

Le bande a 13,45 e 13,72 micron corrispondono ai rocking dei $-\text{CH}_2-$ dei n-butili uniti al carbonio insaturo. Questa attribuzione è sostenuta dal confronto con gli spettri di olefine contenenti n-butili e n-propili uniti a un atomo di carbonio insaturo ⁽⁶⁾. Nella zona delle vibrazioni di valenza $\text{C}=\text{C}$ si osserva una banda larga a 6,15 μ di forma leggermente variabile da campione a campione. Accanto a questa sono presenti una banda più debole a 6,02-6,03 micron e un'altra a 6,25-6,26 micron che è quasi assente in campioni preparati a bassa temperatura e mantenuti a temperature non superiori a 60-70° C.

Riscaldando il campione, sia allo stato solido che in soluzione, l'intensità di quest'ultima banda aumenta fortemente, mentre diminuisce quella della banda a 6,15 micron; la banda a 6,03 varia molto meno o non varia del tutto.

Contemporaneamente si notano variazioni in tutto lo spettro, le più evidenti delle quali sono la diminuzione dell'intensità della banda a 10,66 micron, le variazioni tra 11 e 12,4 micron e la comparsa di una banda a circa 14,2 micron. La posizione di quest'ultima banda non è costante come è evidente dalla fig. 4. E' chiaro quindi che per riscaldamento avviene una isomerizzazione parziale ad un prodotto pure contenente doppi legami coniugati.

La banda a 6,25-6,26 μ , presente nello spettro del poliesino dopo isomerizzazione, è netta e relativamente intensa e corrisponde ad un valore che si può ritenere normale per sistemi contenenti alcuni doppi legami coniugati.

La banda a 6,15 micron, presente nello spettro del poliesino di partenza, ha una frequenza piuttosto alta per sistemi di doppi legami coniugati e ciò potrebbe essere causato da una non completa coniugazione degli stessi. Tenuto conto delle proprietà del catalizzatore impiegato, che presenta un'alta stereospecificità nella polimerizzazione di altri mono-

⁽⁶⁾ Questi dati possono essere ricavati dalla serie di «Infrared Spectral Data». A.P.I. Research Project 44, Numeri 33-713-714-719 e, per analogia, Numeri 448-705 708-903-1059-1061. A proposito degli assorbimenti dovuti a gruppi propilici legati ad atomi di carbonio insaturi confrontare nella stessa serie i Numeri 275-727-820-822-936 937-1057.

meri, è verosimile che il prodotto di reazione contenga doppi legami tutti o prevalentemente di uno stesso tipo.

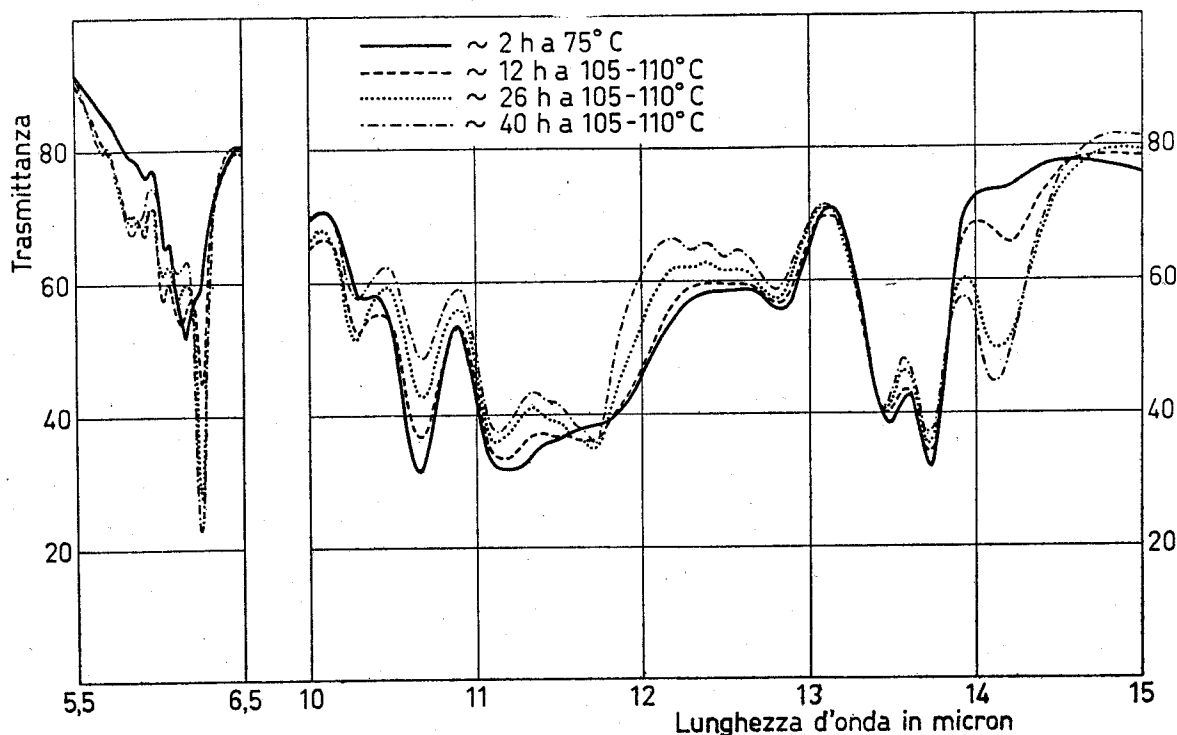


FIG. 4. - Alterazioni dello spettro I.R. del poliesino per riscaldamento

Se questi fossero trans si avrebbe un forte impedimento sterico ad una complanarità dei doppi legami che, riducendone la coniugazione, potrebbe essere la causa dell'innalzamento della frequenza fino ad un valore medio di 1623 cm^{-1} (6,15 micron). Se invece fossero del tipo cis, l'impedimento offerto alla complanarità sarebbe molto minore e sarebbe difficile giustificare questo innalzamento. Pure l'isomerizzazione provocata dal riscaldamento conferma l'ipotesi che il poliesino sia tutto trans. Infatti la comparsa di un assorbimento sui 6,25 micron nel prodotto riscaldato potrebbe essere attribuita ad una delle seguenti reazioni di isomerizzazione:

- 1) Isomerizzazione trans-cis nella catena principale.
- 2) Formazione di nuovi sistemi di doppi legami coniugati in cis per spostamento di doppi legami nella catena laterale (vedi fig. 5).
- 3) Ciclizzazione della catena.

Nello spettro I.R. dei prodotti isomerizzati non si notano variazioni tra 13 e 13,3 micron prevedibili in presenza di gruppi propilici legati ad un doppio legame e quindi si deve ritenere che la seconda reazione non avvenga del tutto o solo in grado molto limitato ⁽⁵⁾. Inoltre a causa dei forti impedimenti sterici appaiono poco probabili le reazioni di isomeriz-

zazione dovute a ciclizzazione interna tra segmenti della catena principale contenenti tre doppi legami coniugati.

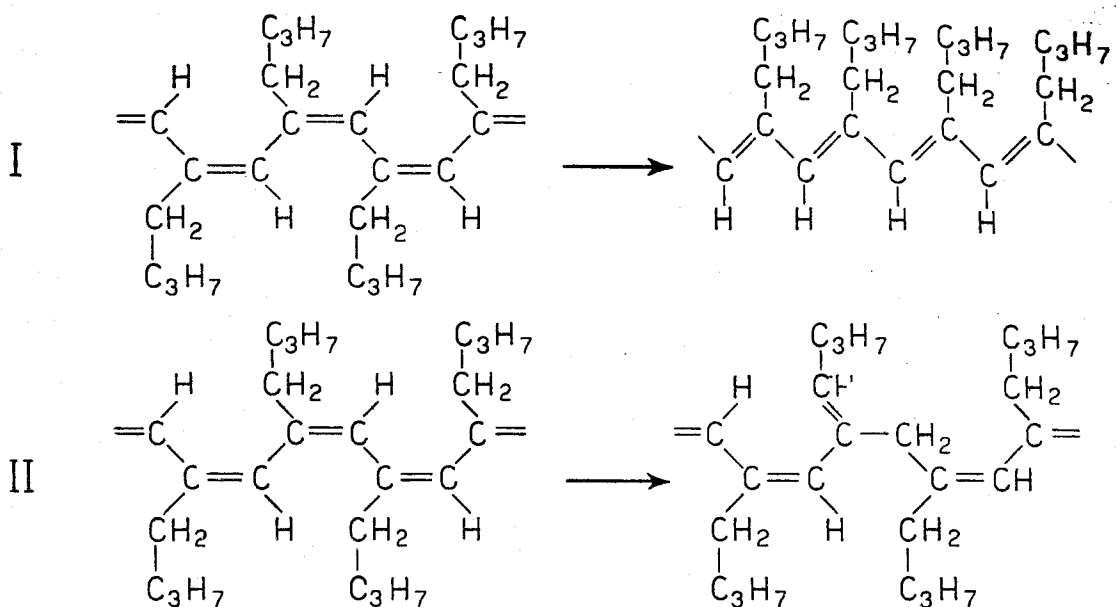


FIG. 5. - Possibili reazioni di isomerizzazione termica del poliesino-1:

I - Isomerizzazione trans-cis.

II - Isomerizzazione per slittamento di doppi legami sulle catene laterali.

4) COMPORTAMENTO CHIMICO DEL POLIESINO-1

a) *Reazioni cromatiche.* — E' noto che i composti organici insaturi danno reazioni cromatiche con diversi reattivi. Il tetranitrometano fornisce generalmente con molti composti insaturi una colorazione gialla. Questo stesso colore è caratteristico anche per il prodotto di reazione tra tetranitrometano e composti contenenti due doppi legami coniugati, nei quali uno degli atomi di carbonio ha un idrogeno sostituito da un gruppo alchilico (ad es. isoprene). Nel caso del poliesino-1 che è presumibilmente un composto con molti doppi legami alternati, si osserva una colorazione gialla tendente al bruno.

Per reazione dell'acido tricloroacetico con poliesino si ha una colorazione rossa che non si rileva con certe diolefine ad es. l'isoprene. Per reazione del poliesino con FeCl₃ o TiCl₄ si hanno colorazioni che vanno dal rosso intenso al bruno.

b) *Idrogenazione.* — Pur essendo noto che, in generale, le idrogenazioni in presenza di catalizzatori costituiti da metalli nobili, in particolare Pt, Pd, Rh, sono favorite dall'impiego di solventi altamente polari, non abbiamo potuto usare questi solventi nelle prove di idrogenazione del poliesino a causa della sua completa insolubilità in tali solventi.

Prove di idrogenazione con catalizzatori a base di Pt e di Pd in soluzione di cicloesano a temperatura e pressione ambiente in condizioni analoghe a quelle adottate da Zechmeister (7) non hanno portato all'idrogenazione completa del poliesino. Anche con lunghissimi tempi di reazione (dell'ordine di giornate) e in presenza di elevatissime quantità di cataliz-

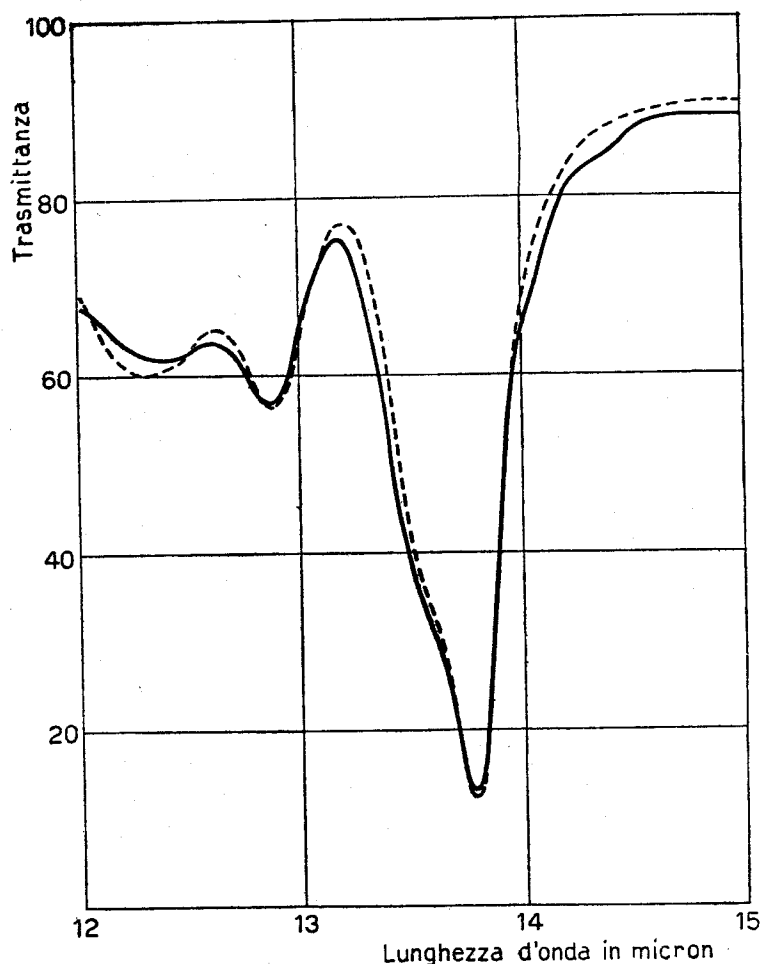


FIG. 6. - Spettro I.R. di confronto del poliesene-1 (linea tratteggiata) e del poliesino-1 idrogenato (linea a tratto continuo).

zatori costituiti rispettivamente da platino Adams, platino Mohr e carbone palladiato, il prodotto finale risultava sempre altamente insaturo. Migliori risultati sono stati ottenuti con il nickel Raney.

Allo scopo di evitare al massimo l'alterazione termica del prodotto di partenza, abbiamo operato a stadi successivi, aumentando progressivamente la temperatura da 60 a 100° C, via via che diminuiva l'insaturazione rilevabile all'esame infrarosso.

(7) Ber., 61, 566 (1928).

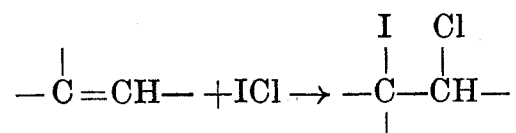
Lo spettro del poliesino idrogenato presenta una banda a $13,77 \mu$ con aspetto e intensità prossocchè identiche a quelle del poliesene lineare (fig. 6). Questa banda è dovuta al rocking dei CH_2 dei n-butili ⁽⁸⁾.

E' così confermata la presenza nel poliesino di ramificazioni lineari di 4 atomi di carbonio.

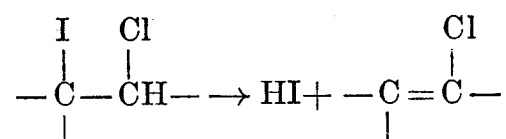
c) *Reazione con cloruro di iodio.* — Abbiamo esaminato la reazione con cloruro di iodio, nelle condizioni indicate da Kolthoff per i polimeri insaturi ⁽⁹⁾. Come era prevedibile per la presenza di atomi di idrogeno attivati dalle catene alchiliche laterali, le determinazioni del numero di iodio hanno fornito risultati non riproducibili dipendenti dalle reazioni di sostituzione che accompagnano quelle di addizione.

La quantità di cloruro di iodio consumata per sostituzione e in seguito alla deidrogenazione e di cui si dovrebbe tenere conto nella valutazione della quantità di iodio addizionato, è così elevata che i valori risultanti possono avere solo un significato orientativo e non analitico.

Infatti la reazione di addizione a doppi legami coniugati secondo lo schema:



avviene rapidamente per il primo doppio legame ma è lenta per il secondo e richiede un eccesso di reattivo e lunghi tempi di reazione. Invece la reazione di deidroalogenazione secondo lo schema:



è rapida e porta ad un forte sviluppo di iodio per reazione con l'eccesso di ICl.

In generale si è osservata una addizione di oltre 0,9 moli di cloruro di iodio per ogni unità monomerica dopo due ore e con un rapporto ICl impiegato/ICl teorico compreso tra 2 e 3.

d) *Reazione con anidride maleica.* — Essendosi osservato che in soluzione benzenica e in condizioni blande (temperature non superiori a 40°C) anche per lunghi tempi di reazione non si aveva una apprezzabile

⁽⁸⁾ H. L. McMURRY e V. THORNTON, Anal. Chem., 24, 318 (1952).

⁽⁹⁾ J. Polymer Sci., 3, 66 (1948).

addizione di anidride maleica al poliesino, a differenza di quanto è riportato per idrocarburi più semplici con legami coniugati ⁽¹⁰⁾, abbiamo condotto questa reazione in condizioni più drastiche e particolarmente a temperature più elevate.

TABELLA IV.

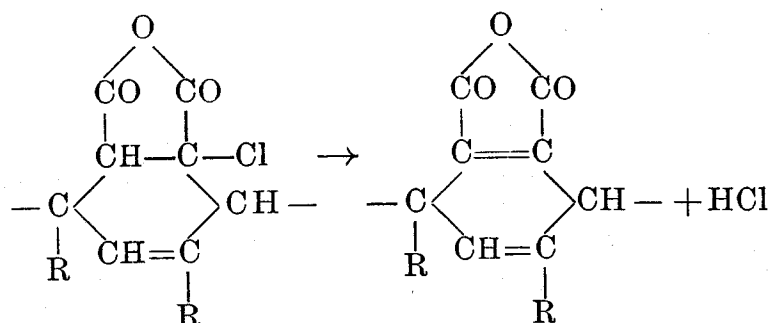
$\frac{\text{moli ICl impiegate}}{\text{moli ICl teoriche}}$	Temperatura C°	Tempo di reazione in ore	$\frac{\text{ICl add.}}{\text{mole esino}}$
2,61	20	1	0,64
2,61	20	2	0,96
2,61	20	3	0,94
2,26	18	1	0,74
2,26	18	2	0,98
2,26	18	3	0,99
5,22	20	1 15'	1,03
5,22	20	2 15'	1,08

Abbiamo operato in benzolo all'ebollizione per lunghi tempi di reazione oppure in toluolo od in xilolo all'ebollizione per tempi molto più brevi, in presenza o in assenza di prodotti che sono indicati come catalizzatori delle reazioni dienofile (acido tricloroacetico). Sono state anche effettuate prove in anidride maleica fusa. In ogni caso venivano ottenuti prodotti pulverulenti, solubili in benzolo e in etere. La quantità di anidride maleica addizionata, determinata per saponificazione alcalina in potassa alcoolica, corrispondeva in ogni caso a circa il 25% dei doppi legami presenti. Tenuto conto che l'anidride cloromaleica ha in generale una maggiore attività dienofila e che sarebbe stato più facile seguire il decorso della reazione determinando il cloro legato al polimero, abbiamo effettuato alcune reazioni con anidride cloromaleica in xilolo all'ebollizione.

Poichè il prodotto di addizione dell'anidride cloromaleica al poliesino risulta termicamente instabile, si ha, durante la reazione, eliminazione di acido cloridrico secondo la reazione più sotto indicata.

La quantità di doppi legami reagiti è stata quindi determinata in base alla somma del cloro contenuto nel polimero e del cloro sviluppatosi come acido cloridrico durante la reazione e raccolto in soluzione di AgNO_3 .

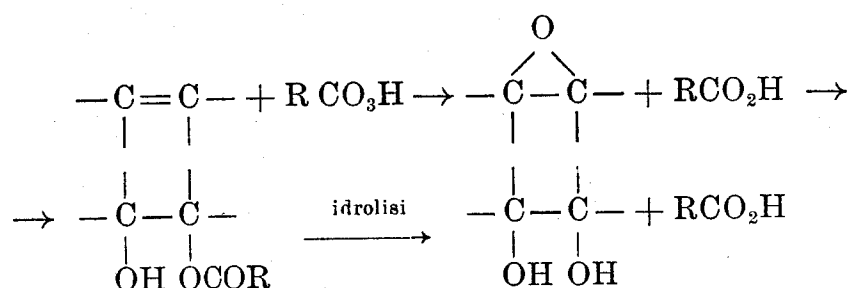
⁽¹⁰⁾ O. DIELS e K. ALDER, Ann., 460, 102 (1928); Ann., 470, 65 (1929); Z. Angew. Chem., 42, 911 (1929).



Precedentemente è stato da noi verificato che l'anidride cloromaleica, nelle stesse condizioni di reazione, non sviluppa acido cloridrico. I risultati ottenuti con anidride cloromaleica sono praticamente uguali a quelli ottenibili con anidride maleica.

e) *Epossidazione dei doppi legami del poliesino-1.* — Gli inconvenienti riscontrati nel dosaggio dei doppi legami in base al numero di iodio e nell'idrogenazione catalitica a bassa pressione, ci hanno indotto ad esaminare la epossidazione dei doppi legami come metodo per una valutazione approssimata dell'insaturazione del poliesino-1.

Lo schema secondo cui dovrebbe avvenire questa reazione, è il seguente:



Oltre che come metodo di determinazione dei doppi legami, la epossidazione si presentava per noi molto interessante perchè il poliglicol ottenuto dopo idrolisi poteva essere il prodotto di partenza per una demolizione completa allo scopo di chiarire la struttura del polimero.

La possibilità di operare a temperatura ambiente avrebbe impedito le spontanee alterazioni della struttura del polimero, dovute alla sua isomerizzazione termica.

La letteratura sull'eossidazione e successiva idrolisi di composti contenenti legami etilenici isolati, è molto esauriente, ma nessuno studio completo è stato fatto su sistemi coniugati idrocarburici. Qualche esempio riporta l'eossidazione preferenziale con acido perbenzoico o acido

perftalico di uno dei doppi legami in un diene coniugato, come nell'isoprene ⁽¹¹⁾, nell' α e β -carotene ⁽¹²⁾.

Nel caso del poliesino-1, la sua insolubilità nei solventi organici alifatici contenenti gruppi ossidrilici, faceva escludere l'impiego dell'acido peracetico e performico come reattivi.

Non abbiamo esaminato l'eossidazione con acido monoperftalico in soluzione di cloroformio data la scarsa reattività già riscontrata con i carotinoidi.

Era d'altra parte noto che l'acido perbenzenico reagisce rapidamente, ma il tempo di reazione varia con il numero e la natura dei gruppi legati al sistema etilenico ⁽¹³⁾; ad es. nell'isoprene il doppio legame a cui è legato il gruppo metilico reagisce per primo.

Nel caso del poliesino la presenza dei gruppi butilico fa aumentare la densità elettronica del sistema etilenico favorendo quindi la reazione con sostanze elettrofile del tipo dei peracidi, ma fattori sterici possono evidentemente influenzare l'andamento dell'eossidazione. Nel caso della licopina era noto infatti che non si riesce in nessun caso a titolare con acido perbenzoico tutti i 13 doppi legami anche prolungando il tempo di reazione fino a 7 giorni ⁽¹⁴⁾.

Quantunque gran parte dei lavori citati in letteratura prevedesse l'impiego di cloroformio come solvente, la rapida decomposizione dello acido perbenzoico in queste condizioni con sviluppo di cloro, che può poi reagire con i doppi legami, ci ha fatto preferire il metodo indicato da Kolthoff ⁽¹⁵⁾ con l'impiego di una miscela benzolo-cloroformio in rapporto 1:9.

Inoltre si è accuratamente controllata l'assenza di prodotti inorganici derivanti dalla decomposizione del catalizzatore nel poliesino in quanto è noto che essi possono esplicare un'azione catalitica sulla velocità di decomposizione dei peracidi. In tutte le determinazioni (vedi fig. 7) si è osservato un primo stadio in cui la eossidazione procede velocemente, sia a 0° C che a temperatura ambiente, e dopo un'ora l'insaturazione è ridotta a circa il 60%. Dopo questo tempo l'eossidazione procede ancora, ma molto più lentamente. Ciò potrebbe essere in accordo con quanto già verificato per polieni superiori ⁽¹⁴⁾.

⁽¹¹⁾ R. PUMMERER e W. REINDEL, Ber., 66, 335 (1933).

⁽¹²⁾ P. KARRER e E. JUCKER, Helvetica Chim. Acta, 28, 471 (1945); Helvetica Chim. Acta, 28, 427 (1945).

⁽¹³⁾ D. SWERN, J. Am. Chem. Soc., 69, 1692 (1947).

⁽¹⁴⁾ R. PUMMERER, L. REBMANN e W. REINDEL, Ber., 62, 1411 (1929).

⁽¹⁵⁾ J. Polymer Sci., 2, 199 (1947).

Come risulta dalla fig. 7 non abbiamo osservato una notevole influenza nè della temperatura, nè della composizione della miscela di solventi sul decorso della epossidazione. Per lunghissimi tempi di reazione l'epossidazione procede, come è indicato nella parte sperimentale, sino all'80% del teorico.

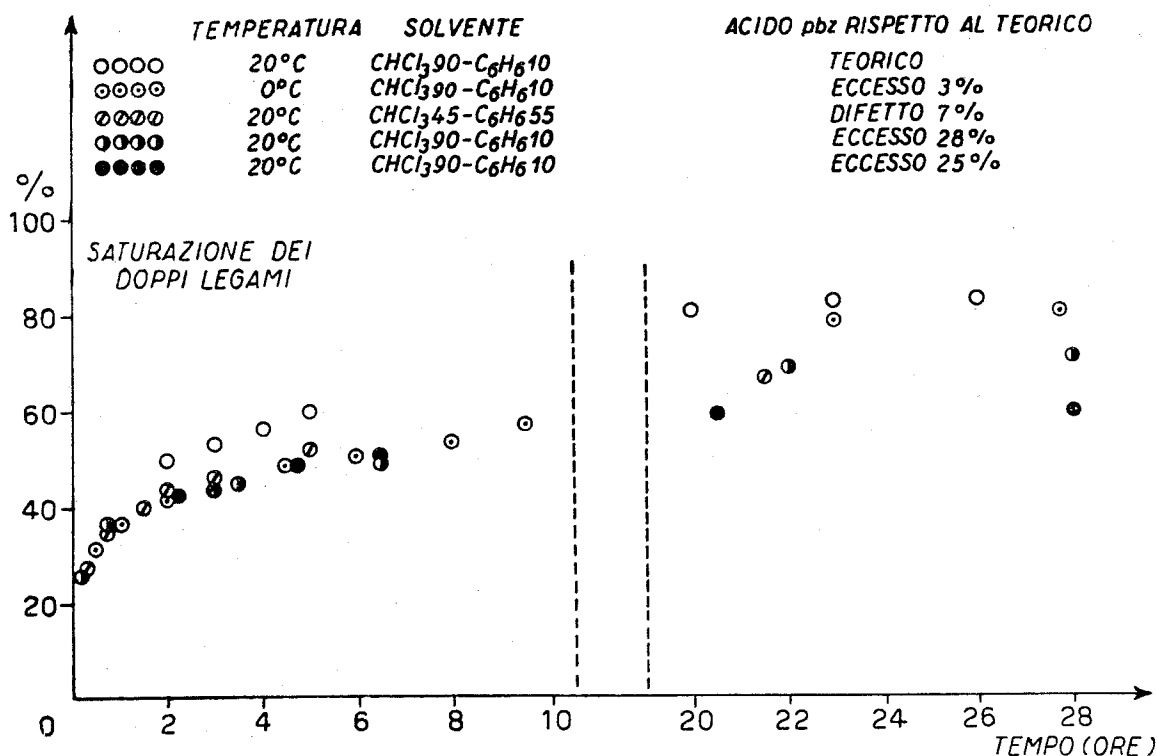
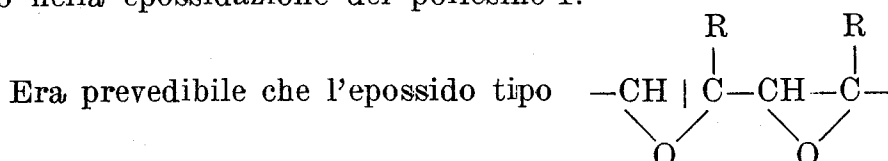
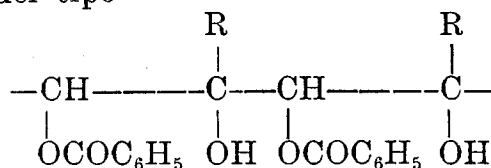


FIG. 7. - Reattività dei doppi legami del poliesino-1 con acido perbenzoico.

f) *Polibutilglicol e sua demolizione ad acidi organici inferiori.* — I numerosi esempi riportati in letteratura secondo i quali composti con gruppi ossidrilici adiacenti reagiscono facilmente con particolari reattivi per dare aldeidi ed acidi, ci hanno indotto ad isolare il prodotto ottenuto nella epossidazione del poliesino-1.

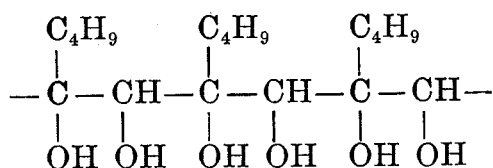


fosse instabile e in presenza di acido benzoico fornisse, almeno in parte, un idrossibenzoato del tipo



L'apertura degli anelli epossidici era anche favorita dalla necessità di prolungare per alcuni giorni l'azione dell'acido perbenzoico sul poliesino per ridurre al massimo i doppi legami residui. Il prodotto oleoso isolato dopo epossidazione diveniva solido solo per eliminazione dei gruppi benzoilici. La saponificazione alcalina sia in fase eterogenea sciogliendo l'idrossibenzoato in etere etilico, sia in fase omogenea con diossano e potassa etilalcoolica, è piuttosto lenta ed i prodotti isolati non risultavano mai completamente esenti da nuclei aromatici all'esame I.R.

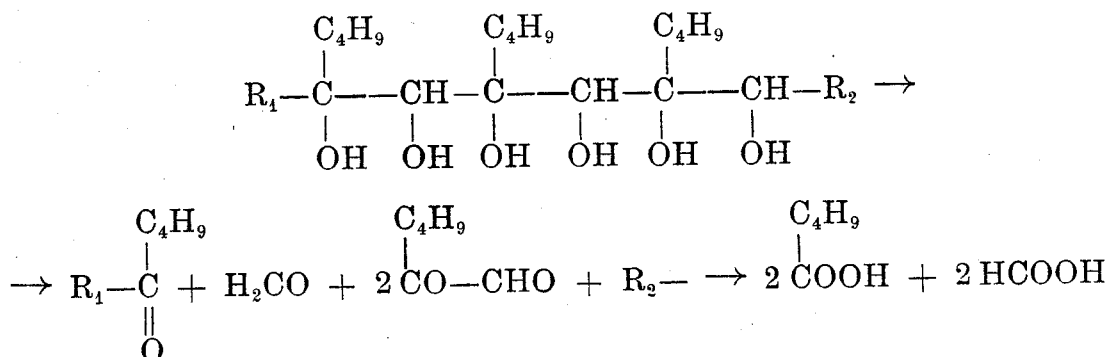
Per verificare se il poliglicol ottenuto per epossidazione e saponificazione del poliesino corrispondeva alla formula



abbiamo cercato di demolire questo prodotto e di identificare i prodotti di decomposizione. Come è indicato nella parte sperimentale la demolizione con acido periodico, effettuata in diossano contenente piccole quantità di acqua a temperatura ambiente, decorreva solo per circa il 20%, anche con lunghissimi tempi di reazione (8 o 10 giorni). Ciò è senz'altro da attribuire al rapido smistamento della miscela reagente in un prodotto eterogeneo cosicché la reazione si arresta dopo breve tempo.

Abbiamo allora effettuato la demolizione con tetraacetato di piombo in presenza di una miscela di solventi costituiti da acido acetico e benzolo. La quantità di acido acetico aggiunta per accelerare la velocità di reazione era quella massima consentita per evitare la precipitazione del polimero dalla soluzione benzenica. Per arrivare ad una decomposizione quasi completa in tempo relativamente breve (10-12 ore) abbiamo operato alla temperatura di 60° C, che è appena inferiore a quella di decomposizione del tetraacetato di piombo in queste condizioni.

Gli unici prodotti prevedibili, dopo totale demolizione con tetraacetato di piombo, dovevano essere l'acido valerianico e l'acido formico, in accordo con il seguente schema di reazioni:

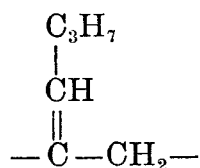


Come è indicato nella parte sperimentale, dai prodotti di demolizione (che sono risultati esenti da gruppi carbonilici) è stata isolata una frazione, costituita da acidi superiori all'acetico, in cui erano assenti acidi bicarbossilici e che considerata come acido valerianico, ammontava a circa il 70% del teorico.

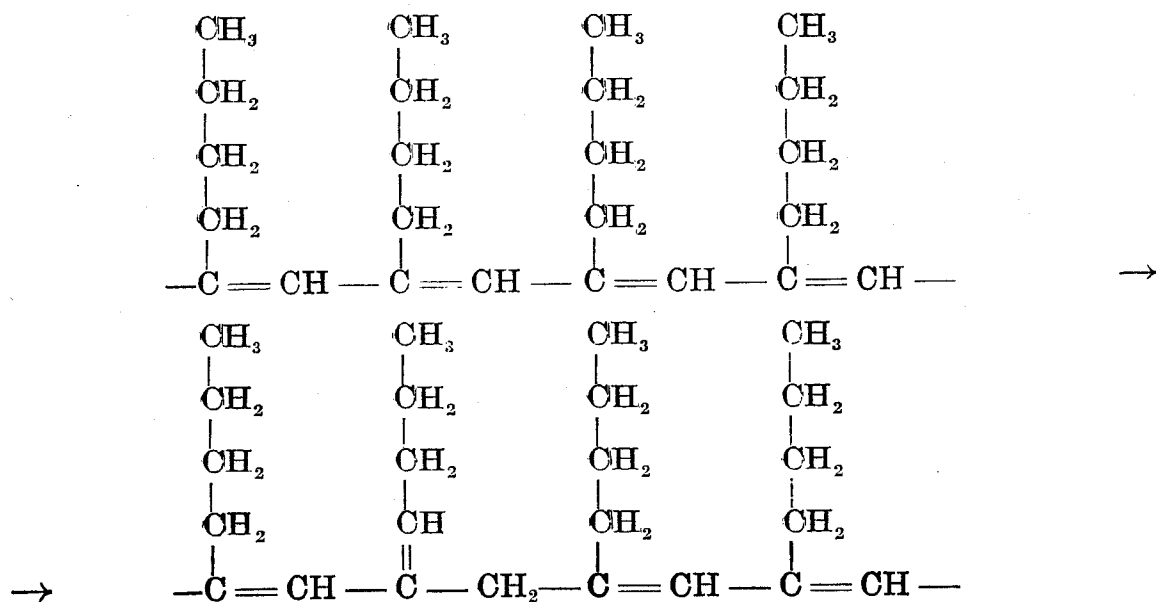
L'esame di questa frazione mediante cromatografia di gas ha mostrato che oltre all'acido valerianico, che ne costituiva la massima parte, erano presenti piccole quantità di acido butirrico e di acido benzoico.

La presenza di quest'ultimo era senz'altro attribuibile alla saponificazione dei gruppi benzoilici rimasti nel poliglicol, la presenza dei quali era stata riscontrata all'esame I.R.

Come da noi confermato sperimentalmente, l'acido butirrico non poteva avere origine da una degradazione dell'acido valerianico nelle condizioni di reazione e non poteva, d'altra parte, avere origine da unità monomeriche di pentino-1 o di esino-2 in quanto questi monomeri erano assenti nell'esino-1 di partenza. Inoltre tenuto conto che tutte le condizioni di reazione impiegate non dovevano condurre ad alterazioni della struttura del poliesino, la presenza di acido butirrico poteva essere attribuita alla presenza di catene alchiliche di questo tipo:



La formazione di qualche gruppo di questo tipo può essere attribuita o alla possibilità dell'esino di isomerizzarsi al momento della polimerizzazione in un cumulene ed alla sua polimerizzazione 1-2, oppure ad una isomerizzazione del poliesino, avente tutti i doppi legami nella catena principale, secondo lo schema che porta allo stesso risultato:



Il notevole numero di reazioni successive per arrivare ai prodotti di demolizione completa, ognuna delle quali non aveva decorso quantitativo e il fatto che la frazione acida era stata distillata prima dell'esame cromatografico, con possibile variazione della sua composizione, non permettono una esatta valutazione del contenuto di doppi legami nelle catene laterali. Il dato sperimentale corrispondente all'1-2% di acido butirrico nella miscela acida conferma l'ipotesi che i doppi legami siano presenti, per la loro quasi totalità nella catena principale del poliesino.

CONCLUSIONI

Per polimerizzazione dell'esino-1 a temperatura ambiente con catalizzatori a base di α - TiCl_3 cristallino e di alluminio trietile (che risultano stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine e che forniscono polimeri a concatenamento prevalentemente 1-4 trans delle diolefine coniugate) si sono ottenuti dei polimeri insolubili in acetone aventi viscosità intrinseche in toluolo a 30° C intorno ad 1.

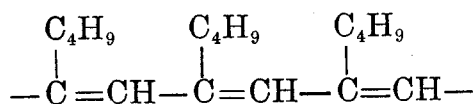
Tali polimeri sono amorfi e i loro spettri di diffrazione ai raggi X presentano delle bande che dimostrano che l'ingombro e la posizione relativa delle catene differiscono di poco da quelle del poliesene-1 lineare.

Il comportamento chimico è in accordo con la presenza di molti doppi legami alternati a legami semplici nella catena principale e la presenza di catene laterali butiliche. D'altra parte la limitata reattività con agenti dienofili e la mancanza di massimi di assorbimento nell'ultravioletto dimostrerebbero una non completa coniugazione dei doppi legami. Ciò può essere giustificato con la non complanarità dei doppi legami, dovuta alla presenza dei gruppi butilici legati a ciascun atomo di carbonio quaternario.

I risultati dell'esame dello spettro di assorbimento nell'infrarosso sono in accordo con queste conclusioni.

Per idrogenazione catalitica del poliesino-1 si ottiene un polimero che presenta uno spettro di assorbimento nell'infrarosso molto simile a quello del poliesene-1 lineare.

In base ai risultati ottenuti si può concludere che i polimeri dell'esino-1 da noi esaminati sono costituiti (almeno prevalentemente) da successioni regolari di unità monomeriche del tipo



Le variazioni che si riscontrano nello spettro infrarosso del poliesino dopo riscaldamento ad alta temperatura possono essere attribuite ad una

isomerizzazione delle macromolecole, probabilmente dovuta o accompagnata da modificazioni di configurazione sterica dei doppi legami (isomerizzazione trans-cis).

PARTE SPERIMENTALE

Prodotti e reattivi impiegati. — L'esino-1 è stato preparato secondo il metodo di Waughn ⁽¹⁶⁾ per azione di bromuro di n-butile (prodotto Erba rettificato) su acetiluro monosodico sospeso in ammoniaca liquida. Il prodotto prima dell'uso è stato rettificato in atmosfera di azoto in presenza di idrochinone, accertando ogni volta l'assenza di composti alogenati: p.e. $71,4^\circ$ $n_D^{20} = 1,3988$. Si esclude così anche la presenza di isomeri dell'esino-1.

Il titanio tricloruro fornito dall'Istituto Donegani di Novara, è stato macinato in mulino a palle e quindi purificato per lavaggio con n-eptano e benzolo anidri per eliminare il tetracloruro di titanio ancora presente. L'alluminio trietile usato è stato preparato secondo Ziegler da Al (iso C_4H_9)₃ ed etilene in presenza di acetilacetato di Ni ⁽¹⁷⁾; il prodotto dopo distillazione ha un titolo del 95%, determinato con il metodo potenziometrico messo a punto da M. Farina ⁽¹⁸⁾ in questo Laboratorio.

Il benzolo e il n-eptano impiegati sono stati preventivamente disidratati su sodio ed eventualmente su Al (iso C_4H_9)₃ in atmosfera di azoto se dovevano essere esenti da ossigeno.

Polimerizzazione dell'esino-1. — In un pallone da 2 l a 3 colli, munito di agitatore meccanico e di refrigerante a ricadere, si introducono a temperatura ambiente in atmosfera di azoto e dopo accurato essiccamento 4 g di $TiCl_3$ (0,0259 moli) 250 cm³ di n-eptano anidro e 7,3 cm³ di $Al(C_2H_5)_3$ (0,05 moli). Si agita per 5 minuti e quindi si aggiungono lentamente 50 g di esino-1.

La reazione di polimerizzazione ha subito inizio e la temperatura tende a salire di qualche grado e si raffredda allora il pallone con bagno di ghiaccio e sale.

Dopo circa 2 ore sul fondo del pallone si forma una massa nera fortemente vischiosa che rende difficoltosa l'agitazione.

Si lascia a riposo il prodotto a temperatura ambiente per 94 ore e quindi si aggiunge etere etilico, privo di perossidi, in quantità sufficiente

⁽¹⁶⁾ J. Org. Chem., 2, 1 (1937).

⁽¹⁷⁾ Z. Angew. Chem., 67, 424 (1955).

⁽¹⁸⁾ Ann. Chimica, 48, 501 (1958).

per ottenere una soluzione verde del polimero. Sul fondo del pallone rimangono dei grumi di catalizzatore disattivato che si eliminano per lavaggio ripetuto con HCl diluito (1 a 2) sotto energica agitazione.

Si separano le fasi per decantazione e si ripete l'operazione fino a che si elimina per sifonamento una soluzione acida quasi incolore. Per lavaggio con una soluzione acquosa di NaHCO_3 si distrugge l'acidità residua. Questa serie di operazioni dura circa 10 ore poichè la viscosità della soluzione eterea di polimero rende difficile il contatto intimo tra le due fasi; per evitare l'ossidazione del polimero si mantiene sempre il pallone in atmosfera inerte e si fa gorgogliare azoto per alcuni minuti nelle fasi liquide che devono essere introdotte nel pallone.

Il polimero viene coagulato per aggiunta di CH_3OH sotto energica agitazione; si separano dei grumi di colore verde intenso che si lavano ancora con metanolo, mentre dalla fase alcoolica-eterea per evaporazione si ottengono g 3,5 di oli. Il polimero essiccato a pressione ridotta (g 43,2) è ancora impuro di sali inorganici, principalmente di titanio, che rimangono come residuo all'estrazione acetonica ed eterea.

Si compie questa operazione in un Kumagawa collegato con un serbatoio di azoto. Il trattamento con acetone oltre ad estrarre una piccola frazione di prodotto semi-solido (g 3,3) ha lo scopo di rendere cristallino l'acido titanico inglobato che viene così trattenuto dal ditale in cui è contenuto il poliesino-1.

Per confermare che il riscaldamento prolungato (ca. 5 ore) alla temperatura di ebollizione del poliesino non ha alterato la struttura del polimero, un campione dell'estratto etereo, colorato in giallo vivo, viene esaminato all'I.R. insieme ad un campione del prodotto grezzo verde che non è mai stato riscaldato: i due spettri non presentano differenze apprezzabili.

L'estratto etereo di poliesino viene in parte evaporato a pressione ridotta ed in parte coagulato con metanolo. Nel primo caso il poliesino rimane aderente alle pareti del palloncino in cui è contenuto e si stacca da queste a fatica, ma si ha il vantaggio di eliminare completamente il solvente che facilmente viene inglobato dal poliesino-1 e può disturbare gli esami chimico-fisici.

In totale l'estratto etereo corrisponde a g 40,3.

Spettro ultravioletto e visibile. — Gli spettri nell'U.V. e nel visibile sono stati registrati con apparecchio Beckman usando soluzioni diluitissime di poliesino in cloroformio.

Spettro infrarosso. — Gli spettri sono stati registrati con un apparecchio Perkin Elmer 21 e prisma di NaCl. I campioni sono stati otte-

nuti comprimendo il poliesino a freddo e a pressione ridotta di gas inerte tra due lamine di NaCl e distanziatori di 0.05 mm.

Idrogenazione del poliesino. - 1) *A pressione ambiente.* — L'idrogenazione a pressione ambiente con nero di platino, platino di Adams oppure con carbone palladiato al 5% in soluzione di cicloesano non permette di raggiungere la completa saturazione del poliesino-1. Dopo poco tempo il catalizzatore si impasta perdendo quindi attività: un'ulteriore aggiunta di catalizzatore fino a raggiungere un rapporto metallo nobile/poliesino-1 = 3, permette l'assorbimento di piccole quantità di idrogeno. Una diluizione della soluzione fino a 50 mg in 150 cm³ di solvente non permette una completa saturazione del prodotto.

2) *Ad alta pressione.* — In autoclave da 1 l si introducono 8 g di Ni-Raney W 5⁽¹⁹⁾ e 100 cm³ di eptano anidro. Dopo un'accurata eliminazione dell'ossigeno si introducono g 1,7 di poliesino-1 sciolto in 300 cm³ di pentano. Si riscalda dapprima a 60° C e 280 atm. di idrogeno, per 70 ore; si raffredda, si scarica l'idrogeno e si introducono ancora 8 g di catalizzatore.

Si effettua poi una seconda idrogenazione a 300 atm. e 90° C per 52 ore. Un campione prelevato, dopo la seconda idrogenazione ed esaminato all'I.R. presenta ancora doppi legami.

Si aggiungono ancora 9 g di Ni-Raney e si riscalda a 100° C per 25 ore a 300 atm. L'esame all'I.R. non rivela più presenza di doppi legami.

Reazione di Diels-Alder del poliesino-1. - 1) *Con anidride maleica.* - a) *in benzolo.* — In un palloncino da 250 cm³, munito di agitatore e di refrigerante a ricadere, si introducono in corrente di N₂ 6 g di estratto etero di poliesino-1, anidride maleica con un eccesso del 20% sul teorico (g 4,3) e 120 cm³ di C₆H₆ anidro.

Dopo 6 ore di riscaldamento alla temperatura di ebollizione, si evapora il solvente sotto vuoto a temperatura ambiente fino a piccolo volume. Si aggiungono ca. 80 cm³ di acetone che porta in soluzione quasi completamente la massa e si versa la fase acetone-benzenica in circa 1 litro di CH₃OH puro; si ottiene una sospensione da cui non si separano prodotti solidi anche per aggiunta di elettroliti. Solo dopo qualche ora a riposo precipita un prodotto pecioso colorato in giallo bruno, che si scioglie nuovamente in C₆H₆.

(19) L. W. COVERT e H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc., 54, 4116 (1932); A. A. PAVLIC e H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc., 68, 1471 (1946); H. ADKINS e H. R. BILICA, J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).

Dopo aggiunta di 4 g di anidride maleica si riscalda a ricadere per altre 20 ore; ripetendo le operazioni precedenti si ottengono per coagulazione in CH_3OH 1,1 g di prodotto polveroso leggermente colorato in giallo.

b) *in xilolo*. — Grammi 12 di poliesino-1, 12 g di anidride maleica e 110 cm^3 di xilolo anidro vengono riscaldati a ricadere per 3 ore seguendo lo schema già descritto.

Con CH_3OH si separa un prodotto semisolido che ridisciolto in xilolo e riscaldato ancora per 2 ore all'ebollizione del solvente con 6 g di anidride maleica fornisce, dopo aggiunta di CH_3OH , g 7 di un precipitato bianco polverulento. Dalle acque madri, dopo qualche ora, si separa un prodotto pecioso simile a quello ottenuto dopo un minore tempo di riscaldamento.

c) *a secco*. — In una fiala di vetro si introducono g 4 di poliesino e 4,76 g di anidride maleica (100% in eccesso). Si chiude alla fiamma sotto azoto e si riscalda per 6 ore a 90°C . Si formano due strati liquidi non miscibili. Il polimero che si esamina dopo coagulazione con CH_3OH è un prodotto degradato che ha reagito solo in piccola parte con anidride maleica.

2) *Con anidride cloromaleica*. — In un palloncino da 250 cm^3 a tre colli munito di agitatore meccanico e di refrigerante a bolle, si introducono in atmosfera di azoto 8 g di poliesino, disciolti in 200 cm^3 di benzolo e 13 g di anidride cloromaleica distillata di fresco (100% in eccesso).

Il refrigerante è collegato a due Drecksels con setto poroso da 200 cm^3 disposte in serie e contenenti AgNO_3 N/10 acidificato con HNO_3 . Esse vengono avvolte con carta nera per evitare effetti fotochimici; il secondo gorgogliatore è a contatto con l'atmosfera attraverso un tubo a soda caustica. Si riscalda a leggera ebollizione, mantenendo un'energica corrente di azoto per trascinare via l' HCl che si sviluppa.

Una prova in bianco con anidride cloromaleica in assenza di polimero, nelle stesse condizioni, determina, solo dopo molte ore, un leggero intorbidamento della soluzione di AgNO_3 .

Dopo 8 ore si filtra su Gooch il contenuto delle Drecksels e lo si essicca in stufa (g 0,354 di AgCl).

Si prolunga il riscaldamento nelle stesse condizioni per altre 8 ore e si ottengono ancora 0,08 g di AgCl .

La soluzione benzenica si evapora a pressione ridotta; il residuo spugnoso si ridiscoglie in etere e si riprecipita con etanolo per eliminare

l'anidride cloromaleica. Si filtra e si essicca il prodotto di reazione ottenendo una massa vischiosa di colore giallo arancio, che all'analisi contiene ancora 2,3% di cloro. In totale è reagito circa il 25% dell'anidride teorica.

Saponificazione dell'addotto poliesino-anidride maleica. — In un palloncino da 100 cm³ munito di agitatore meccanico e di refrigerante a ricadere si introducono g 0,32 di prodotto ottenuto per reazione del poliesino con anidride maleica in xilolo e si disciolgono in una miscela di 25 cm³ di diossano rettificato su sodio e di 5 cm³ di KOH alcoolica all'incirca N/2.

Una piccola parte del prodotto si separa sulle pareti del palloncino durante il riscaldamento. Una prova viene effettuata in parallelo nelle stesse condizioni e con gli stessi reattivi, ma in assenza del derivato del poliesino.

Dopo 3 ore si titolano le due soluzioni con HCl N/10 e fenolftaleina. Il consumo di 135 mg di KOH per g di prodotto della Diels-Alder, invece dei 425 mg teorici, corrisponde al 32% della addizione totale.

Reazione del poliesino con cloruro di iodio. — La soluzione di ICl è stata preparata sciogliendo monocloruro di iodio puro per analisi in CCl₄ in quantità tale da avere un titolo all'incirca 0,1 M.

Il valore esatto di questo è stato determinato per titolazione con una soluzione di Na₂S₂O₃ 0,1 N e si è controllata l'assenza di ICl₃ nella soluzione titolandone una porzione con iodio secondo Lee ⁽⁸⁾.

Mg 250 di poliesino si sciolgono in pallone tarato da 250 cm³ e si aggiunge ICl in quantità tale da avere un rapporto iniziale moli ICl/doppi legami teorici variante da 2 a 5 (vedi tabella iv).

Si porta a volume con CCl₄ e si tappa il palloncino mentre la soluzione si colora rapidamente in rosso per lo sviluppo di iodio. Dopo 10-15 minuti si prelevano 25 cm³ di soluzione e si portano in una beuta contenente 50 cm³ di HCl 6 N. Si titola con KIO₃ 0,02 N fino a scomparsa della colorazione dello iodio nella fase organica. Dopo tempi diversi di reazione si determina il titolo iodometrico totale pipettando 25 cm³ di soluzione in una beuta contenente 40 cm³ di H₂O e 1 g circa di KI. Si sbatte e si titola subito con Na₂S₂O₃ 0,1 N aggiungendo alla fine pochi cubici di salda d'amido.

Subito dopo la titolazione con tiosolfato, una porzione della miscela di reazione viene titolata con iodato potassico secondo il metodo sopra indicato. Per controllare il titolo della soluzione di ICl una miscela di

reazione in bianco non contenente polimero viene preparata e titolata allo stesso modo. E' sufficiente un solo controllo per ogni serie di determinazioni.

La percentuale di insaturazione è determinata in base alla formula

$$\frac{a - (b - c) \times PM \times 100}{p}$$

dove a = diminuzione titolo iodometrico totale in millimoli dopo 1-3 ore

b = numero di millimoli di I₂ trovate dopo 1-3 ore (reazione di sostituzione)

c = numero di millimoli di I₂ formate per deidroalogenazione in 10 minuti

PM = peso molecolare dell'esino (=82)

p = peso campione in mg.

Reazione del poliesino-1 con acido perbenzoico. — Grammi 0,828 di poliesino-1 sono disciolti a temperatura ambiente in 450 cm³ di una miscela cloroformio-benzolo (in rapporto 9 a 1) contenente g 1,86 di acido perbenzoico (12,5 millimoli), corrispondenti ad un eccesso del 25% dei doppi legami teorici.

TABELLA V.

	Tempo in ore	ac.Pbz.consumato nella soluzione di poliesino (mg)	ac.Pbz.consumato nella prova in bianco (mg)	% di doppi legami saturati
1	0	5	0	0
2	2 1/4	590	0	42,8
3	3	603	5	43,4
4	4 3/4	678	7	48,6
5	6 1/2	702	12	50
6	20 1/2	837	30	58,5
7	22 3/4	860	33	60
8	30	880	40	60,9
9	44 3/4	923	45	63,6
10	53 3/4	945	50	64,8
11	70	984	56	67,3
12	144 1/4	1070	60	73,3
13	240	1130	73	76,7
14	384	1195	91	80

Si prepara contemporaneamente e nelle stesse condizioni una prova in bianco con cui si controlla di tempo in tempo la decomposizione dell'acido in assenza del polimero.

Si prelevano immediatamente 25 cm³ della soluzione contenente il poliesino e si titola in soluzione di acido acetico con Na₂S₂O₃ N/10 lo iodio liberato per aggiunta di ca. 1 g di KI.

A tempi determinati si ripete la titolazione dell'acido perbenzoico ancora presente nella soluzione del polimero correggendo ogni volta il dato ottenuto in base all'acido perbenzoico decomposto nelle stesse condizioni nella prova in bianco.

Entrambe le soluzioni sono state mantenute a temperatura ambiente e al buio. Dopo 54 ore circa sono stati consumati 945 mg di acido perbenzoico nella soluzione in esame mentre nella prova in bianco si sono decomposti 50 mg di peracido. Si calcola che la saturazione dei doppi legami corrisponda alla scomparsa di 895 mg di reattivo.

Si riporta in tabella v l'andamento di questa determinazione.

Polibutylglicol da poliesino-1. — Grammi 2,55 di poliesino-1 vengono disciolti nella miscela CHCl₃-C₆H₆ (9:1) e mescolati con 93 cm³ di acido perbenzoico (46 mg/cm³) corrispondenti al 100% di doppi legami teorici. Si porta infine la soluzione a 350 cm³ con l'aggiunta di cloroformio e benzolo. Dopo 3 ore la soluzione, che era leggermente colorata in giallo, diventa incolore e si lascia a riposo, al buio, per 72 ore a temperatura ambiente. Da una titolazione iodometrica risulta che l'acido perbenzoico consumato è l'80% del totale.

Si evapora direttamente a pressione ridotta a temperatura ambiente e in corrente di azoto fino a un volume di 100 cm³. Sulle pareti cristallizza l'acido benzoico che si discioglie in acqua contenente NaHCO₃ in quantità doppia del teorico. Dopo forte sviluppo gassoso si stratificano le due fasi; si estrae con etere per due volte lo strato acquoso, si uniscono le fasi organiche e si essiccano su Na₂SO₄ anidro. Per evaporazione sotto azoto rimane un olio giallo con odore di estere (g 3,29).

Si saponifica l'idrossibenzoato in fase omogenea sciogliendo il prodotto in 25 cm³ di diossano rettificato e aggiungendo KOH etilalcoolica N/2 in quantità doppia della teorica corrispondente ad una totale apertura dell'eossido a idrossibenzoato (g 3,4). Si agita energicamente a temperatura ambiente per 40 ore. Si filtra il benzoato potassico, si aggiungono 40 cm³ di etere, una soluzione di HCl N/2 fino a pH 9 e infine una quantità di acqua sufficiente per smiscelare l'estratto eterico.

Non conviene raggiungere la neutralità per evitare l'emulsione.

Dopo essiccamento su Na_2SO_4 , si evapora lo strato etereo ottenendo g 2,44 di una massa vetrosa leggermente colorata in giallo, solubile in acetone; con alcool ed acqua forma un'emulsione stabile. Tentativi di cristallizzazioni, specialmente da etere di petrolio, basso bollente, sono falliti.

Ai raggi X si constata la mancanza di cristallinità. All'I.R. è ancora netta la presenza di gruppi benzoilici (5-10%) mentre risulta probabile la presenza di doppi legami coniugati.

Su un campione si prolunga l'idrolisi alcalina per 22 ore ancora, ma il prodotto ottenuto ha pressochè le stesse caratteristiche di quello ora descritto.

Ossidazione del polibutilglicol e determinazione dell'acido valerianico e butirrico. - a) *Con acido periodico.* — In un palloncino a smeriglio contenente 4 g di glicol in 60 cm³ di diossano si introducono 10 g di $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Si agita energicamente aggiungendo a goccia a goccia qualche cubico di acqua fino a leggero intorbidamento. Dopo qualche ora si separa alla superficie uno strato oleoso giallo bruno mentre anche lo strato inferiore di diossano e acqua si colora in giallo; è netto l'odore di aldeidi: due saggi con dimedone e con fuxsina risultano positivi. Si prolunga per 120 ore l'agitazione ma non si riesce ad omogeneizzare la massa. Si neutralizza con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e si estrae con etere il residuo non contenente gruppi acidi. Esso costituisce gran parte del prodotto di partenza e dà all'I.R. uno spettro da cui risulta probabile la presenza di doppi legami.

Dalla soluzione dei sali di bario dopo concentrazione e acidificazione con H_2SO_4 diluito si estraggono 300 mg di un liquido colorato con odore caratteristico di acidi grassi inferiori.

E' probabile anche la presenza di segmenti di catena di polimero con aggruppamenti acidi e doppi legami che impartiscono colorazione, acidificando con H_2SO_4 . Operando in fase mista diossano-metanolo non si ottengono risultati migliori.

b) *Con tetra-acetato di piombo.* — Si prepara $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ per reazione di Pb_3O_4 con CH_3COOH glaciale e $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ come indicato da Hutchinson ⁽²⁰⁾ e si ricristallizza da acido acetico, ottenendo un prodotto aghiforme bianco o leggermente colorato in rosa.

Grammi 9 di poliglicol vengono disciolti in 250 cm³ di C_6H_6 anidro e introdotti in corrente di N_2 in un pallone da 500 cm³ a 3 colli, munito di agitatore meccanico e di refrigerante a ricadere.

⁽²⁰⁾ J. Chem. Soc., 1136 (1893).

Si aggiungono ca. 50 cm³ di CH₃COOH glaciale e 70 g di Pb(OCOCH₃)₄; quindi si riscalda la soluzione a 60° C e si prolunga il riscaldamento sotto agitazione e in atmosfera di azoto per 12 ore con formazione di un abbondante precipitato di ossido di piombo. Dopo filtrazione si distrugge il tetracetato non reagito con H₂SO₄ diluito al 10% e con etere si ottiene uno smiscelamento con separazione della fase organica. Si fanno in totale tre estrazioni ognuna con 100 cm³ di etere etilico. Per riposo prolungato si separa dallo strato organico una piccola quantità di ossido di piombo che era rimasto in sospensione.

La soluzione filtrata si rettifica accuratamente a pressione ambiente per eliminare gran parte dell'etere e poi a 200 mm di pressione e 50° C, concentrando a piccolo volume (60 cm³).

Si continua la rettifica in un piccolo apparecchio a smeriglio con colonnina a riempimento di Rashig; a 120 mm e 70° C si separa gran parte dell'acido acetico e si completa la separazione a 45° C e 80 mm raccogliendo a parte quest'ultima frazione.

Rimane un residuo scuro che si neutralizza cautamente con NaOH 0,5 N e fenoltaleina; si estrae con etere la frazione neutra del poliesino che non è stato demolito nei precedenti trattamenti.

La fase salina viene acidificata con H₂SO₄ al 10% e si fanno 4 estrazioni con 50 cm³ di etere; dopo essiccamento su Na₂SO₄ ed evaporazione dell'etere rimangono 6,2 g di acidi organici corrispondenti a una resa del 70%, in base all'acido valerianico teorico.

Si rettifica alla pressione di 14 mm la frazione acida per eliminare i composti ad alto peso molecolare, corrispondenti a segmenti di poliesino contenenti gruppi carbossilici ma non completamente demoliti.

L'analisi con cromatografia in fase vapore, usando un apparecchio Perkin-Elmer 154-B con p = 15, flusso gas = 4,3, T = 130° C, tensione detettore = 8V, gas di trasporto elio e con colonna tipo A (diisodeciltalato), permette una netta separazione dell'acido valerianico che costituisce il componente principale, accanto ad una traccia di acido benzoico ed acido acetico e a piccole quantità di acido butirrico.

Le frazioni che nella rettifica si raccolgono a 70° C e a 120 mm, e a 45° C e a 80 mm, non presentano tracce di acidi superiori all'acetico.

Conferma della non degradazione dell'acido valerianico a butirrico per ossidazione con Pb(OCOCH₃)₄. — In un palloncino da 100 cm³ munito di agitatore meccanico e di un refrigerante a bolle si introducono, in atmosfera di azoto, 10 g di C₁₁H₉COOH che alla cromatografia in fase vapore non presenta tracce di acidi butirrico e propionico; si aggiun-

gono 20 cm³ di CH₃COOH, 40 cm³ di C₆H₆ e 11 g di Pb(OCOCH₃)₄, ricristallizzato di fresco. Si riscalda per circa 10 ore a una temperatura appena inferiore a 70° C, per evitare la decomposizione termica del tetraacetato di piombo. Si aggiunge H₂SO₄ diluito e si filtra; si estrae ripetutamente con etere la fase acquosa contenente acido acetico. Dopo essiccamento su Na₂SO₄ si distilla a pressione ambiente l'etere e un po' di acido acetico; con rettifica a 100 mm si raccolgono 2 frazioni acide, la prima ancora impura di CH₃COOH (70-105°C) e la seconda a 105-106°C.

L'esame mediante cromatografia in fase vapore consente di escludere nelle due frazioni la presenza di acido butirrico.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - 17 ottobre 1958.
