

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Confrontando i dati del 1° trimestre con quelli dell'ultimo trimestre del 1899, si vede che il fenomeno delle protuberanze solari si è mantenuto stazionario e sempre scarso.

Nel 2° trimestre il fenomeno si mantenne pure debole; nel maggio ci fu un leggero aumento in accordo col massimo secondario osservato per le macchie e per le facole.

Nel 3° trimestre si verificò un aumento nel fenomeno delle protuberanze in confronto dei due precedenti trimestri: le differenze però sono di un ordine tale da poter considerare il fenomeno come stazionario.

Nel 4° trimestre il numero dei giorni di osservazione fu molto scarso, specialmente nei mesi di ottobre e novembre. Sembra però, che il leggero aumento del fenomeno accertato per il mese di settembre, si sia mantenuto anche per gli ultimi tre mesi dell'anno. Le osservazioni furono fatte in 88 giornate da me, in 62 dall'assistente sig. Tringali, in 25 dal prof. Palazzo e in 4 dal prof. Millosevich.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota I del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Malgrado i grandi progressi della fotografia e gli accurati studi intorno ai problemi ad essa attinenti, non si può dire che la fotochimica sia molto coltivata e sebbene si riscontrino, registrati nella letteratura, molti singoli fatti, sono poche le reazioni studiate sistematicamente. Queste ragioni ci indussero, or sono molti anni ⁽¹⁾ a fare delle esperienze per stabilire quali sono i principali processi chimici che vengono determinati o meglio accelerati dai raggi luminosi. Tali ricerche non ebbero seguito allora, perchè altri problemi, che intensamente ci occupavano, richiedevano tutta la nostra attività. Da circa un'anno però abbiamo ripreso quelle nostre vecchie esperienze e nella presente Nota diamo un breve sunto dei fatti da noi fin qui scoperti. La particolareggiata trattazione di questi resta riservata ad una più estesa Memoria, che pubblicheremo altrove.

Il punto di partenza degli studi di cui stiamo parlando, è una reazione da noi notata circa 15 anni or sono; essa si riferisce alla reciproca azione del *chinone* e dell'*alcool*. Per azione della luce, e della luce soltanto, si forma *idrochinone* ed *aldeide*. Noi abbiamo cercato di estendere la ricerca in modo di conoscere il comportamento di tutta una serie di simili coppie di sostanze, onde arrivare a qualche conclusione d'indole generale. Come si

(1) Vedi questi Rendiconti 1886, 3 gennaio e 14 novembre. Anche il Loew, nel suo libro, *Die chemische Energie der lebenden Zelle* (1899), cita queste osservazioni in un breve quadro in cui riassume le principali azioni chimiche della luce.

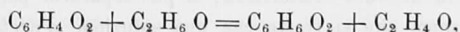
vedrà, da quanto esporremo, a questo risultato crediamo d'esserci alquanto avvicinati.

Intorno alla parte descrittiva delle nostre esperienze qui non ci dilungheremo, sia detto soltanto che noi ci siamo serviti sempre della luce solare, esponendo le sostanze alla sua azione in tubi o fiaschetti di vetro, chiusi alla lampada. Finora non ci siamo occupati di comparare gli effetti di diverse intensità luminose, nè quelli prodotti da radiazioni di diverso colore. Queste misure saranno oggetto di ulteriori studi; finora ci siamo fermati sulla parte più grossa del fenomeno.

I. Chinone ed alcoli.

Noi abbiamo anzitutto cercato di vedere se la reazione fondamentale da noi trovata, potesse essere estesa ai vari alcoli mono e polivalenti; il problema ci parve interessante anche perchè dagli alcool poliatomici dovevano risultare sostanze zuccherine simili o identiche a quelle che Emilio Fischer, nei suoi celebri studi, ottenne per ossidazione con la soluzione alcalina di bromo o con altri ossidanti. L'esperienza rispose in senso completamente affermativo: il chinone in presenza della luce ossida gli alcool polivalenti alifatici e li converte nelle stesse materie zuccherine descritte dal Fischer.

1. *Alcool etilico*. — Abbiamo voluto ripetere le nostre vecchie esperienze per vedere più esattamente se oltre all'aldeide ed all'idrochinone si formassero altre sostanze. La reazione invece è realmente completa nel senso della uguaglianza:



e non si producono che piccole quantità di materia colorante bruna.

2. *Alcool isopropilico*. — Interessava subito conoscere il contegno d'un alcool secondario ed anche qui la reazione fu quella attesa. Si ottiene senza residuo idrochinone ed acetone:

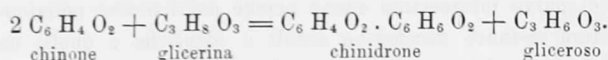


3. *Alcool butilico terziario*. — Qui la trasformazione è assai lenta, tanto che con luce poco intensa potrebbe sembrare nulla, ma a poco a poco il tubo annerisce ed i cristalli di chinone si trasformano in idrochinone ed in parte in chinidrone. Quale sia la sorte riserbata al trimetilcarbinolo non lo possiamo dire. Su questo modo di agire del chinone avremo occasione di ritornare più avanti.

4. *Glicerina*. — In questo caso l'esperienza è brillante. Sebbene il chinone non si sciogla che in piccola parte nel liquido acquoso contenente

la glicerina, esso annerisce in breve tempo, trasformandosi in gran parte in chinidrone, mentre la soluzione diventa riducente per il *gliceroso* che si va formando. Il prodotto, che venne separato allo stato di composto idrazinico, ha la composizione e la proprietà del *glicerosazone* descritto da E. Fischer e I. Tafel (1); solamente il punto di fusione da noi trovato, 136-137°, è più elevato da quello indicato da questi autori, che danno 131°. Sul gliceroso sono stati fatti in questi ultimi anni molti studi e A. Piloty (2) dimostrò che esso contiene quasi il 60 per cento di biossiacetone. Le più recenti ricerche di A. Wohl e C. Neuberg (3), che furono pubblicate dopo che le nostre esperienze erano già terminate, renderebbero probabile che in essenza di alcali, l'ossidazione della glicerina conducesse oltre che al biossiacetone anche all'aldeide glicerica. Le nostre prove vanno perciò ripetute per decidere se anche nel nostro caso si formano entrambi i prodotti.

L'ossidazione potrebbe compiersi secondo lo schema:



Questo risultato ci incoraggiò a proseguire nello studio degli alcoli poliatomini e l'aspettativa, come già dicemmo, non fu delusa.

5. *Eritrite*. — Anche qui l'azione della luce si manifesta esternamente come nel caso precedente. Il chinone sospeso nella soluzione acquosa dell'alcool annerisce lentamente ed il liquido si colora in bruno. L'operazione in tutti questi casi è poi sempre la stessa; si filtra dal chinidrone, che in parte resta indisciolto, si estrae il liquido acquoso con etere e lo si concentra nel vuoto, dopo averlo scolorato con nero animale. Per lo più la parte dell'alcool rimasta in alterata cristallizza; si può separarla per filtrazione e si ottiene uno sciroppo, che si tratta con una soluzione d'acetato di fenilidrazina. Così dell'eritrite abbiamo potuto separare l'*eritroso*, allo stato di fenilosazone dal punto di fusione 167-168°. Questo prodotto ha la composizione e la proprietà di quello ottenuto da E. Fischer e I. Tafel (4) per ossidazione dell'eritrite con acido nitrico e da E. Fischer e Landsteiner (5) per condensazione dell'aldeide glicolica. Il punto di fusione dell'osazone indicato da questi autori, 166-168°, corrisponde al nostro. Stando ai recenti studi di A. Wohl (6) e di O. Ruff (7) l'eritroso sarebbe la forma racemica dell'aldeide corrispondente all'eritrite inattiva per compensazione interna.

(1) Berichte, 20, 3384.

(2) Ibid., 30, 3163.

(3) Ibid., 33, 3099.

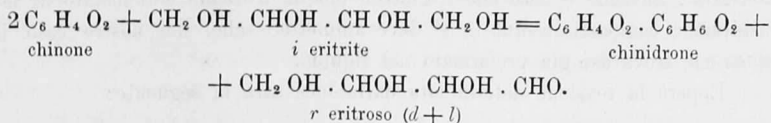
(4) Ibid., 20, 1090.

(5) Ibid., 25, 2554.

(6) Ibid., 32, 3670.

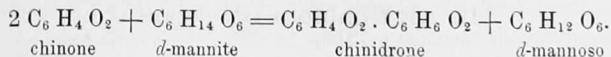
(7) Ibid., 32, 3677.

La reazione dunque avrà luogo anche qui secondo lo schema:



6. *Mannite*. — L'ossidazione della mannite ordinaria, presentava uno speciale interesse, perchè riuscendo ad ottenere per azione della luce la corrispondente aldeide, questa doveva essere la materia zuccherina naturale, il *d-mannoso*. Anche in questo caso la trasformazione aspettata ha luogo, accompagnata dai fenomeni già descritti. La separazione del prodotto venne eseguita nel modo citato. Questo è uno sciroppo, che, ottenuto da 6 gr. di mannite, dava una riduzione del liquido di Fehling corrispondente a 3,81 gr. di glucoso. Noi abbiamo preparato ed analizzato l'idrazone, che per il mannosio, come si sa, è caratteristico. Il composto da noi ottenuto aveva il punto di fusione 192°. Secondo gli autori che l'hanno descritto, il fenilidrazone del mannosio non ha un punto di fusione netto; E. Fischer e Hirschberger (1) trovarono 188°, ma anche 195-200°; Reiss (2) dà il punto di fusione 185-186°. Non va dubbio però sulla identità di prodotti.

La reazione ha però luogo secondo l'uguaglianza:



7. *Dulcite*. — Questo alcool resiste maggiormente degli altri all'azione del chinone ed il rendimento di materia zuccherina, in parità di condizioni, è però minore. Noi abbiamo, come sempre, preparato il composto idrazinico. Questo ha la composizione del *dulcosazone* di E. Fischer e I. Tafel (3), che lo ottennero dalla dulcite per ossidazione con bromo in soluzione alcalina. Essi danno il punto di fusione 205-206°, noi abbiamo trovato 207°.

8. *Glucoso*. — Per ultimo ci sembrò interessante vedere se il glucoso venisse ulteriormente ossidato dal chinone per azione della luce, essendo esso sempre un'alcool pentatomico. Era da prevedersi la formazione del glucosone, o di un altro composto aldeido-chetonico oppure della bialdeide. L'esperienza dimostrò che anche qui, come nei precedenti casi, il chinone ossida, in presenza della luce, gli alcoli per dare quei prodotti che si ottengono con gli ordinari ossidanti. In questo caso il composto è il *glucosone* (CH₂OH · CHOH · CHOH · CHOH · CO · CHO).

L'operazione venne eseguita come negli altri esperimenti ed il liquido liberato dal chinidrone e concentrato convenientemente, dette con acetato di

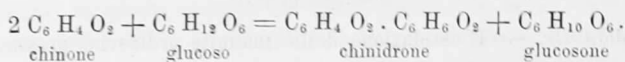
(1) Berichte, 21, 1806 e 22, 1156.

(2) Ibid., 22, 610.

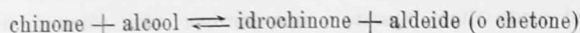
(3) Ibid., 20, 3390.

fenilidrazina, *subito* ed a *freddo*, il *fenilglucosazone*, dal punto di fusione 204-205°. Siccome è noto che il glucoso non dà a freddo coll'acetato di fenilidrazina composti insolubili, si deve ammettere che, nel nostro caso, il glucosone trovavasi già preformato nel liquido.

Epperò la reazione determinata dalla luce sarà la seguente:



Prima di chiudere questo capitolo vogliamo dire che abbiamo voluto tentare anche alcune reazioni inverse a quelle ora citate, perchè era sempre possibile che i due sistemi



conducessero ad uno stato di equilibrio. La cosa invece non sembra essere così, perchè esponendo per lungo tempo (tutta l'estate) due tubi, uno contenente idrochinone ed acetone, e l'altro una soluzione acquosa di glucoso ed idrochinone, non si notò nessun mutamento, all'infuori di un lieve imbrunimento dei liquidi.

Pare dunque che la luce non favorisca che uno solo dei due possibili processi.

II. Altri chinoni ed alcooli.

Qui abbiamo fatto poche esperienze perchè la cosa non presentava molto interesse. Gli altri chinoni studiati furono il timochinone ed il fenantrenchinone, che si comportano come il chinone ordinario.

9. *Timochinone ed alcoole*. — Questa coppia doveva dare *idrotimochinone ed aldeide*. E così realmente avviene. Il prodotto ottenuto fonde a 143° e si presenta in forma di cristalli bianchi. Secondo Carstanjen il punto di fusione sarebbe 139°,5 (1).

10. *Fenantrenchinone e mannite*. — Malgrado una lunghissima esposizione alla luce, durata tutta l'estate, la trasformazione prevista non si compie che in piccolissima parte forse in seguito alla assai limitata solubilità del chinone nell'acqua. La soluzione acquosa, liberata dal chinone, dà una lieve riduzione col liquore di Fehling e coll'acetato di fenilidrazina, dopo qualche tempo, un lieve precipitato.

III. Chinone ed altre sostanze.

In questo capitolo riuniamo alcune osservazioni che possono considerarsi come non riuscite o per lo meno incomplete, ma che pure devono essere ricordate. Il chinone alla luce si riduce non soltanto per azione degli alcooli

(1) Vedi Beilstein (3^a ediz). II, 971.

ma, si può dire, più o meno facilmente di quasi tutte le sostanze organiche. Solamente in questi casi, come abbiamo già detto a proposito del trimetilcarbinolo, è assai difficile determinare quale sia la trasformazione subita dall'altro corpo. Sembra poi che il chinone annerisca lentamente alla luce anche senza l'intervento di altre sostanze.

11. *Chinone ed ossiacidi grassi.* — Era da aspettarsi la formazione di acidi chetonici che invece non ha luogo. Noi abbiamo sperimentato con gli acidi *lattico, malico e tartrico*, ma non abbiamo potuto accertare altro che la formazione d'acido carbonico.

12. *Chinone ed acidi grassi.* — Anche in questo caso il risultato è stato simile al precedente. Coll'*acido formico* la reazione sembra essere abbastanza chiara, perchè il chinone si riduce fino ad idrochinone e si forma anidride carbonica. Cogli *acidi acetico e propionico* si ha un lento annerimento del liquido senza potere scoprire quale sia il mutamento subito dai due acidi.

13. *Chinone ed idrocarburi.* — Lo stesso può ripetersi rispetto a queste coppie di sostanze. Mentre col *benzolo* la riduzione del chinone è lenta, essa diviene rapidissima colle *paraffine* e coll'etere petrolico o meglio coll'esano o ottano, aggiungendoli p. es. alla soluzione benzolica di chinone in modo che questo resti disciolto, si vede già dopo poche ore separarsi in gran copia una sostanza nera, che ben presto ricopre le pareti del tubo in modo da renderlo completamente opaco. Anche in questo caso non siamo riusciti finora a determinare la natura della trasformazione avvenuta.

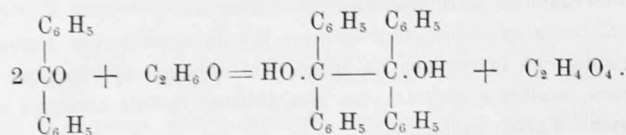
IV. Chetoni ed aldeidi con alcool ordinario.

Le esperienze fin qui descritte fecero nascere in noi il desiderio di sapere se oltre ai chinoni o dichetoni anche le altre sostanze contenenti il radicale carbonile fossero in grado di agire come disidrogenanti e però abbiamo sperimentato alcuni chetoni ed alcune aldeidi. Realmente la supposta azione avviene e mentre l'alcool si ossida ad aldeide, i chetoni e le aldeidi si trasformano nei corrispondenti *composti pinaconici*.

Vogliamo però qui subito far notare alcune interessanti eccezioni che questa regola presenta. Anzi tutto giova sapere che l'accennata reazione ha luogo, a quanto sembra, solamente con chetoni (od aldeidi) aromatici; l'acetone ad. es. dà prodotti che ancora non siamo riusciti ad afferrare⁽¹⁾, fra i quali pare manchi il pinacone, inoltre poi sembra che la presenza di ossidrili nei chetoni e nelle aldeidi della serie aromatica possa impedire o ritardare la loro azione ossidante.

(¹) Le esperienze saranno continuate.

14. *Benzofenone* (1). — L'azione di questo chetone sull'alcool può essere paragonata assai bene a quella del chinone. Con la stessa facilità con cui questo dà l'idrochinone, il benzofenone si trasforma in *benzopinacone*, mentre l'alcool diventa aldeide:



La reazione è completa; non si formano altri prodotti.

Il punto di fusione del nostro prodotto era a 185°-187°; ora nel Beilstein (2) si trova invece che Zagumenny ebbe il punto di fusione 168°. Questa noiosa differenza ci costrinse a rifare il lavoro di questo autore, riducendo il benzofenone con zinco ed acido acetico, per vedere se si trattava d'un errore. Così è difatti: il benzopinacone ottenuto fondeva a 186°.

Il benzofenone, come il chinone, è un composto che si riduce per azione della luce con la massima facilità, e non è solamente l'alcool ma molte altre sostanze organiche che lo trasformano in benzopinacone.

15. *Acetofenone*. — Questo composto si altera in soluzione alcoolica per azione della luce assai più lentamente del benzofenone, però se la insolazione viene sufficientemente prolungata, la trasformazione è anche in questo caso completa.

Il prodotto che si ottiene, distillando l'alcool e l'aldeide, che in gran copia si forma, è una massa vischiosa la quale, nel vuoto, a poco a poco cristallizza. Impiegando l'etere petrolico, si riesce facilmente ad ottenere pura una parte del prodotto, che ha tutte le proprietà e la composizione dell'*acetofenonpinacone*, dal punto di fusione 122°, mentre gli autori danno 120° (3). Oltre a questo però si trova nel solvente, come più solubile, un altro composto, che non abbiamo ancora potuto ottenere allo stato di conveniente purezza, e che fonde fra 80 e 90°. Anche Thörner e Zincke (4), che prepararono l'*acetofenonpinacone*, parlano di un'altro prodotto, fondente a 107-108°, e però non è impossibile che, assieme al composto che fonde a 122°,

(1) Recentemente Oechsner de Coninck e Devrien (Compt. rend. 130, 1768) fecero per per caso questa stessa esperienza ed ottennero un prodotto dal punto di fusione 182°. Per un'errore d'analisi, che del resto facilmente si spiega perchè il benzopinacone brucia spesso in modo incompleto, essi attribuirono al composto la formola $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ invece di $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ e tratti così in inganno, dettero una interpretazione al fenomeno, che non è la giusta. Questa spiacevole coincidenza ci costrinse a pubblicare nei 'Berichte' (33, 2911) i risultati da noi ottenuti col benzofenone e coll'acetofenone.

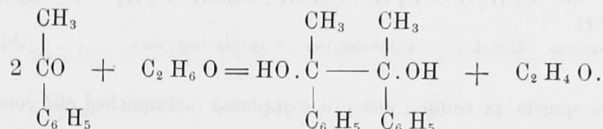
(2) Vol. III, pag. 1105.

(3) Beilstein, 3ª ediz. II, 1103.

(4) Berichte 11, 1992.

si formi l'altro stereoisomero previsto dalla teoria (isoacetofenonpinacone), che dovrebbe fondere a temperatura più bassa. Su ciò faremo delle altre prove.

In ogni modo rimane assodato che l'acetofenone si riduce per azione della luce con l'alcool secondo l'equazione:



16. *Aldeide benzoica*. — Come s'è detto in principio, l'azione che le aldeidi (aromatiche) esercitano sull'alcool in presenza della luce e del tutto simile a quella causata dai chetoni. L'aldeide benzoica in questo caso è tipica, come lo è il chinone ed il benzofenone. Il prodotto liberato dall'alcool, che è ricchissimo di aldeide, è da principio resinoso e molle, ma in esso si formano cristalli facilmente estraibili col benzolo. Questa prima sostanza, che si purifica assai bene dal benzolo, fonde a 138-139° ed ha la composizione e tutte le proprietà dell'*idrobenczoico*. Il punto di fusione coincide assai bene con quello trovato da Paal⁽¹⁾, 138°; Forst e Zincke invece trovarono 134°. L'idrobenczoico non è però il solo prodotto; dalla resina, che resta indietro, si può con vapore acquoso eliminare delle piccole quantità d'etere benzoico, ma così facendo ed anzi insistendo nella ebollizione con acqua, anche dopo che tutta la parte volatile è passata, si trova nella soluzione acquosa una materia cristallina, che si separa per raffreddamento. Questa seconda sostanza è come, era da attendersi, l'*isoidrobenczoico*. Seccata a 100°, per toglierle l'acqua di cristallizzazione, essa può essere purificata dal benzolo e fonde a 121°, in corrispondenza a quanto trovarono Forst e Zincke⁽²⁾, che danno il punto di fusione 119-120°. Dopo avere così estratta tutta la parte cristallizzabile, resta in dietro, insolubile nell'acqua, una vera e propria resina, dura, gialla e fragile, che presenta le solite difficoltà, proprie a queste sostanze, ad una esauriente analisi.

Per purificarla la sciogliemmo nel benzolo e la riprecipitammo con etere petrolico. Si ebbe così facendo una polvere bianca, che si rammolliva a 100-101°. Essa ha la stessa composizione dell'idrobenczoico, ma un peso molecolare quadruplo. Se si potesse parlare qui di formula, come si fa per le sostanze cristalline, si dovrebbe attribuirle la seguente

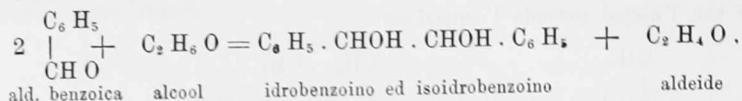


Noi però non osiamo fare ciò e non escludiamo che la coincidenza dei numeri possa essere fortuita, anche perchè non sarebbe agevole spiegare come sia avvenuta la polimerizzazione dell'idrobenczoico.

(¹) Beilstein, II, 1100.

(²) Ibid, 1102.

La reazione determinata dalla luce sulla soluzione di aldeide benzoica nell'alcool è dunque da rappresentarsi in parte con lo schema:



ma oltre a questa si compie una più complessa metamorfosi che conduce alla resina.

Il risultato descritto in questo capoverso ci sembra degno di nota, non soltanto per l'interesse che esso da per se stesso può avere, ma segnatamente perchè permette, crediamo, una assai larga applicazione.

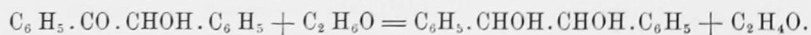
In luogo del chinone, che presenta sotto diversi punti di vista molti inconvenienti, si potrà più vantaggiosamente impiegare l'aldeide benzoica in tutti quei casi dove si vuole ossidare con l'ajuto della luce.

Se tali reazioni, che ora stiamo studiando, possano avere un interesse anche dal punto di vista della fisiologia vegetale non vogliamo discutere, perchè su tale argomento sono state dette tante belle cose senza aver potuto provare mai nulla.

17. *Aldeide anisica.* — La reazione fra l'aldeide anisica e l'alcool avviene come nel caso dell'aldeide benzoica, solamente la trasformazione è più lenta e dà un rendimento assai inferiore, la maggior parte dell'aldeide restando inalterata. Fra i prodotti v'è pure della resina; noi abbiamo potuto poi ottenere l'*idroanisoino* dal punto di fusione 174°, che coincide sufficientemente ⁽¹⁾ con quello degli autori (Samosadsky) 172° ⁽²⁾.

18. *Benzoico.* — Dopo quanto abbiamo esposto fin qui, la reazione che la luce determina in una soluzione alcoolica di benzoico era da prevedersi: dovevano formarsi i due idrobenzoini e l'aldeide acetica. Così realmente avviene. Il prodotto liberato dall'alcool e dall'aldeide è una massa resinosa, da cui l'etre petrolico estrae a caldo la parte cristallina. La resina in questo caso si forma in quantità assai prevalente. La parte cristallina cede al carbonato alcalino piccole quantità di *acido benzoico*; il resto, cristallizzato dal benzolo, può facilmente essere scisso nell'*idrobenzoico*, p. f. 137°, e nell'*isidrobenzoico*, p. f. 121°, essendo quest'ultimo più solubile nel benzolo.

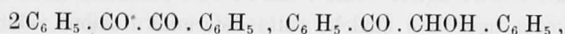
La reazione dunque avviene, almeno in parte, secondo la uguaglianza:



⁽¹⁾ I nostri punti di fusione sono quasi sempre un po' più elevati di quelli dati dagli autori, perchè, impiegando un termometro di Zincke, la di cui scala incomincia a + 40°, le nostre temperature possono dirsi corrette.

⁽²⁾ Beilstein II, 1119.

19. *Benzile*. — Sul comportamento di questo corpo in soluzione eterea ha fatto studi importanti il Klinger (¹), il quale incominciò le sue ricerche contemporaneamente alle nostre prime prove di Roma. Egli trovò che in soluzione eterea il benzile si trasforma nel cosiddetto benzilbenzoino, che ha la formola

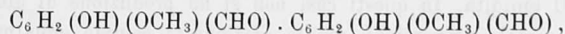


mentre si produce aldeide. Sul comportamento in soluzione alcoolica però gli studi di questo autore non ebbero seguito.

Anche le nostre esperienze non sono ancora compiute, ma già ora vogliamo accennare, che esponendo alla luce una soluzione alcoolica di benzile, il precipitato bianco di benzilbenzoino, che da principio si produce, a poco a poco si va sciogliendo e dopo un certo tempo sparisce. La soluzione contiene, a quanto sembra, un complesso miscuglio di diverse sostanze su cui ritorneremo a suo tempo.

20. *Vanillina*. — Il comportamento di questa aldeide è così speciale e, fino ad un certo punto, così strano, che veramente non dovrebbe essere menzionato in questo capitolo. Noi però preferiamo parlarne qui per evitare di fare di queste poche righe un capitolo nuovo.

Esponendo alla luce una soluzione alcoolica, eterea od anche acetonica di aldeide vanillica, dopo poco tempo si separano dei piccoli cristalli i quali altro non sono che la cosiddetta *deidrovannillina*, scoperta molti anni or sono dal compianto Tiemann (²). Questa sostanza, che è un derivato del difenile, ha la costituzione seguente:



e si forma dalla vanillina per ossidazione con lievi ossidanti come ad es. il cloruro ferrico. Il nostro prodotto fondeva a 305°, mentre Tiemann dette 303-304°.

Quale sia la sorte della molecola d'idrogeno, che si elimina dalla vanillina per azione della luce, non possiamo dirlo per ora.

V. Comportamento delle soluzioni eterree.

Sul comportamento delle soluzioni eterree ha fatto alcune importanti osservazioni il Klinger (³), il quale, contemporaneamente alle nostre prime

(¹) Berichte, XIX (1886), pag. 1864.

(²) Berichte, XVIII, pag. 3493.

(³) Berichte, XIX, pag. 1870.

esperienze sul chinone in soluzione alcoolica, trovò che il fenantrenchinone ed il benzile, in soluzione eterea, si riducono per azione della luce e danno fenantrenidrochinone ed il già citato benzilbenzoio, mentre si produce aldeide. Egli attribuisce questa azione alla presenza dell'acqua ed operò anzi con etere umido. Noi possiamo confermare queste osservazioni; nella maggior parte dei casi l'etere agisce come l'alcool, ed è probabile assai che la presenza dell'acqua agevoli e qualche volta determini l'azione riducente.

Col *chinone* ordinario la trasformazione è assai elegante, perchè se la luce non è molto intensa si vede da prima formarsi nella soluzione gialla una cristallizzazione di *chinidrone*, che poi, per ulteriore azione della luce, sparisce, dando origine alla formazione di idrochinone. Come il chinone si comportano pure la *benzaldeide*, il *benzofenone* e l'*acetofenone*, i quali danno gli stessi prodotti che si ottengono coll'alcool. In alcuni casi sembra poi che la riduzione in soluzione eterea avvenga più sollecita che in soluzione alcoolica, così l'*aldeide anisica* dà in soluzione eterea un migliore rendimento di *idroanisoino*, che non lo faccia, in parità di condizioni, in soluzione alcoolica e l'*isatina* poi, che in soluzione alcoolica resta inalterata, dà coll'etere un prodotto che fonde a 217° che sembra essere l'*idroisatina* ($C_8H_7O_2N$) di Baeyer (1) a cui corrisponderebbe per composizione e proprietà. Forse è possibile che tale diverso comportamento dipenda dalla poca solubilità nell'etere dei prodotti che si vanno formando.

L'azione dell'etere sui corpi contenenti gruppi carbonilici, in presenza della luce, non è però soltanto quella finora esposta. Quasi sempre oltre alle sostanze citate si formano altri prodotti, ed inoltre giova notare che la reazione si può compiere anche con etere assoluto ed evitando, per quanto è possibile, l'accesso all'umidità. In questi casi non si ha produzione di aldeide o solamente in piccole proporzioni, ma la reazione si compie ugualmente. Oltre ai composti ora menzionati si formano sostanze oleose o resinose di difficile separazione e purificazione, nelle quali si può, col metodo di Zeisel, dimostrare la presenza dell'*ossietile*. Questa è la prova che in tali metamorfosi l'etere entra esso stesso a far parte dei nuovi prodotti. Noi però non siamo in nessun caso riusciti finora ad afferrare queste sostanze; ci limiteremo quindi a dire che col *chinone*, coll'*aldeide benzoica*, col *benzofenone* e coll'*acetofenone* in etere assoluto non si hanno che tracce d'aldeide ed in tutti questi casi rispettivamente oltre all'*idrochinone*, all'*idrobenczoio*, al *benzopinacone* ed all'*acetofenopinacone* si formano materie oleose o resinose, che contengono l'*ossietile*, ciò che venne dimostrato pel chinone e pel *acetofenone*. L'azione avrebbe quindi bisogno di ulteriori studi, ma per far ciò vantaggiosamente gioverebbe trovare un caso nel quale i diversi prodotti fossero tutti cristallini e di facile separazione.

(1) Berichte, XII, pag. 1309.

VI. Riassunto.

In fine crediamo utile riassumere nel seguente specchietto tutte quelle esperienze in cui poterono essere accertati tutti i prodotti che si formano nella reazione. Nella prima colonna sono notati tutti gli alcool finora sperimentati e l'acido formico, nella seconda i chinoni, i chetoni e le aldeidi sotto la denominazione generica di composti carbonilici, nella terza poi i prodotti formati per azione della luce per ogni singola coppia.

	Alcooli ed acido formico (riducenti)	Composti carbonilici (ossidanti)	Prodotti
1	Alcool etilico	Chinone	Aldeide ed idrochinone
2	" "	Timochinone	Aldeide ed idrotimochinone
3	" "	Benzofenone	Aldeide e benzopinacone
4	" "	Acetofenone	Aldeide ed acetofenonpinacone
5	" "	Benzoino	Aldeide, idro- ed isoidrobenzoino e resina (molta)
6	" "	Aldeide benzoica	Aldeide, idro- ed isoidrobenzoino e resina (poca)
7	" "	Aldeide anisica	Aldeide, idroanisoino e resina
8	Alcool isopropilico	Chinone	Acetone ed idrochinone
9	Glicerina	"	Chinidrone e gliceroso
10	Eritrite	"	Chinidrone ed eritroso
11	Mannite	"	Chinidrone e mannosio
12	Dulcite	"	Chinidrone e dulcoso
13	Glucoso	"	Chinidrone e glucosone
14	Acido formico	"	Idrochinone ed acido carbonico

Dall' esame dei fatti qui esposti apparisce giustificata la speranza che queste esperienze possano in seguito condurre a qualche conclusione d' indole generale

Meccanica. — *Sulla deformazione delle piastre di grossezza finita.* Nota del prof. O. TEDONE, presentata dal Socio VOLTERRA.

Meccanica. — *Sull'equilibrio delle piastre elastiche incastrate.* Nota del dott. TOMMASO BOGGIO, presentata dal Socio VOLTERRA.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.