

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Chimica. — I. *Sulla reazione di Kolbe per la formazione degli ossiacidi aromatici in presenza di solventi indifferenti.*  
II. *Relazione tra questa reazione e il comportamento crioscopico dei fenoli in benzolo ed altri solventi esenti d'ossidrile* (1). Nota di G. ODDO ed E. MAMELI, presentata dal Socio PATERNÒ.

I.

Abbiamo osservato che la reazione di Kolbe (2) tra sodio, fenoli e anidride carbonica per la formazione degli ossiacidi aromatici, avviene, in alcuni casi, anche in presenza di solventi indifferenti; e l'uso di questi ci ha fatto constatare delle differenze notevoli di comportamento tra i diversi fenoli, le quali sfuggivano operando per azione diretta a pressione ordinaria o in tubi chiusi.

Il solvente del quale abbiamo fatto più uso nelle nostre ricerche è stato il toluene anidro, e quando la decomponibilità dell'acido non permetteva d'operare a temperatura elevata, si fece uso dell'etere anidro; in altri pochi casi per ottenere temperature superiori a quella del toluene bollente, non avendo a disposizione cimene o xilene, si ricorse a delle frazioni di petrolio purificato, bollenti dentro certi limiti. Tentativi fatti con un solvente attivo — l'alcool amilico — allo scopo d'aumentare il rendimento in acido, non diedero risultato favorevole.

A ciascun fenolo, sciolto in circa 50 volte il suo peso del solvente, veniva aggiunto il sodio, tagliato in nastri molto sottili, si portava all'ebollizione e contemporaneamente o dopo qualche tempo si faceva passare la corrente d'anidride carbonica secca. In un caso o nell'altro il sodio richiedeva molto tempo prima di consumarsi, anche impiegandone un atomo per ogni atomicità del fenolo, e rimaneva in gran parte inalterato se si usavano due atomi. Quando il sodio era interamente scomparso, o la quantità residuale non accennava a diminuire, si faceva raffreddare e la massa, che il più delle volte era densa e in gran parte gelatinosa, sospesa nel solvente, si trattava cautamente con acqua fino a consumare tutto il sodio. Separata la parte toluica da quella acquosa, la prima, dopo alcuni lavaggi con acqua, veniva asciugata con  $\text{CaCl}_2$ , e distillata, ricavando così una parte del fenolo, che non si era combinato; la soluzione acquosa alcalina veniva saturata con anidride

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, agosto, 1901.

(2) Ann. Ch. 115, 201; Journ. pr. Ch. (2) 27, 503 e 31, 397; Ber. deut. chem. Ges. XI, 1910 e XVI, 795.

carbonica, per ottenere il resto del fenolo rimasto inalterato, e, separato questo, si acidificava per precipitare l'acido, il quale veniva raccolto, lavato su filtro e cristallizzato. Nei casi speciali in cui il fenolo in esame era solubile in acqua, si riotteneva estraendo le acque saturate di  $\text{CO}_2$  con etere.

I risultati ottenuti sono i seguenti.

Il fenolo ordinario, sperimentato in diverse condizioni di temperatura (toluene, alcool amilico, petrolio p. e.  $140-160^\circ$ , petrolio p. e.  $180-200^\circ$ ), anche dopo riscaldamento prolungato di vari giorni è rimasto sempre inalterato.

Dei tre cresoli, soltanto l'orto, dopo 24 ore di riscaldamento, ha fornito il 5 per cento d'acido  $\beta$  cresotinicco, p. f. =  $163-164$ ; mentre il guaiacolo, nel quale, come è noto, le due catene sostituenti  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ , stanno pure in posizione orto, non ne diede nemmeno tracce.

Migliori risultati si ricavano quando nel nucleo benzenico, insieme all'ossidrile fenolico sono legate altre due catene sostituenti; ma il rendimento varia con la natura della catena. Infatti lo xilenolo  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 = 1, 2, 4$  ci ha fornito il 15 per cento d'acido  $\alpha$  ossixililico; mentre il creosolo, nel quale  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  stanno egualmente in posizione 1, 2, 4, anche dopo 30 ore di riscaldamento, dà un rendimento in acido creosolcarbonico più scarso del fenolo precedente, che non arriva al 10 per cento, analogamente a quanto abbiamo detto per il guaiacolo rispetto all'ortocresolo.

I rendimenti aumentano con l'allungarsi d'una delle due catene alchiliche sostituenti, ma in modo diverso secondo la posizione della catena più lunga rispetto all'ossidrile. Così dei due metilisopropilfenoli, il timolo, nel quale l'isopropile è in posizione orto rispetto all'ossidrile, fornisce circa il 50 per cento d'acido ortotimotico; mentre il carvacrolo, in cui è il metile in posizione orto rispetto all'ossidrile, dà soltanto il 15 per cento d'acido carvacrotico  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7 = 1, 2, 3, 4$ , p. f. =  $135-137^\circ$ .

Questo processo, fondato sull'uso dei solventi, acquista però l'importanza d'un metodo di preparazione veramente vantaggioso con i fenoli biciclici. Infatti dai due naftoli  $\alpha$  e  $\beta$ , si ottengono, con grande facilità e con rendimento quasi teorico, i due acidi naftolcarbonici  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H} = \alpha\beta$ , p. f.  $185^\circ$  per il primo e  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H} = \beta\alpha$ , p. f.  $156^\circ$ , per il secondo. Per ottenerli puri basta cristallizzarli per una o due volte da alcool ordinario, riscaldando però sino a temperatura non superiore a  $40^\circ$ , in caso diverso si decompongono in  $\text{CO}_2$  e nel naftolo corrispondente.

Se invece degli alchili s'introducono nella molecola dei fenoli catene sostituenti negative, come  $-\text{NO}_2$ , ovvero  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ , da noi finora studiate, non si forma affatto acido carbossilico. E così non ne abbiamo ottenuto nemmeno tracce impiegando, sempre in soluzione nel toluene, o- e p-nitrofenolo, dinitrofenolo  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2 = 1, 2, 4$ , acido picrico e anche dinitronaftolo  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2 = \alpha, \beta, \alpha'$ , per quanto si prolungasse il ri-

scaldamento per 24-30 ore. Similmente non si ottiene nessuna traccia di acido, nè in soluzione nel toluene bollente, nè in soluzione nell'etere assolutato, con i tre fenoli biatomici pirocatechina, resorcina e idrochinone; e in nessuna esperienza positiva con i fenoli monoatomici abbiamo ottenuto acidi bicarbossilici: ciò mostra che anche  $-\text{CO}_2\text{H}$  ostacola la reazione. A confermare questo fatto, si fece agire sull'acido salicilico in soluzione nel toluene il sodio e l'anidride carbonica per circa 24 ore e lo abbiamo riottenuto del tutto inalterato.

Un'eccezione a questa regola delle catene sostituenti negative, che correrà poi molto a darci spiegazione del processo, abbiamo trovato tra i fenoli soltanto nella floroglucina, che fornisce facilmente l'acido floroglucinmonocarbonico. Basta far agire un atomo o più di sodio per una molecola di floroglucina, disciolta in etere anidro, far gorgogliare simultaneamente l'anidride carbonica nell'apparecchio a ricadere per circa due ore, e trattare il prodotto della reazione nel modo già descritto, perchè si abbia un rendimento quasi teorico. Riesce però molto difficile purificare quest'acido, perchè si decompone anche col riposo a temperatura ordinaria, come mostrano le seguenti analisi.

Gr. 0,2514 di sostanza appena precipitata dalla soluzione alcalina, lavata con acqua, disseccata un po' all'aria e poi per una notte nel vuoto, fornirono gr. 0,4595 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1012 di  $\text{H}_2\text{O}$ :

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$
C	49,84	49,40
H	4,50	3,56

Invece gr. 0,2137 della medesima sostanza, bruciata dopo oltre tre giorni di permanenza in un essiccatore nel vuoto, fornirono gr. 0,4383 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0984 di  $\text{H}_2\text{O}$ :

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$
C	55,93	57,12
H	5,15	4,80

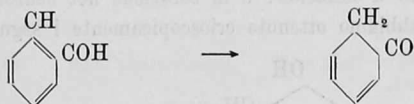
In grandissima parte s'era dunque decomposto in floroglucina, della quale presentò anche il punto di fusione.

Non abbiamo eseguito ancora esperienze con fenoli nei quali si trovino, come catene sostituenti, radicali positivi come  $\text{NH}_2$ .

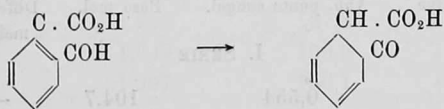
Da questo studio comparativo risulta che quanto più facilmente i fenoli si prestano a fornire l'ossiacido corrispondente, tanto maggiore tendenza hanno questi a decomporsi. Infatti l'acido salicilico è abbastanza stabile, mentre i due acidi naftolcarbonici e così pure il floroglucinmonocarbonico si decompongono molto facilmente col riscaldamento e anche a temperatura ordinaria.

Del pari gli ossiacidi meno stabili più facilmente reagiscono con l'acido nitroso. Per gli acidi  $\alpha$ - e  $\beta$ - naftolcarbonici basta agitarli a temperatura ordinaria con nitrito sodico per trasformarli negli isonitrosoortochinoni, con sviluppo di  $\text{CO}_2$ ; al contrario per l'acido salicilico, a temperatura ordinaria o all'ebollizione, la reazione non avviene, e quando si riscalda in tubi chiusi a  $150^\circ$  con nitrito d'amile, in mezzo a molti prodotti resinosi, si estrae con le soluzioni alcaline una scarsa quantità di sostanza, che, riprecipitata con gli acidi, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente e quindi dalla ligroina, dove è pochissimo solubile, si riesce ad ottenere in piccoli aghi bianchi, che danno con gli alcali la reazione gialla caratteristica degli isonitroso-chetoni, ed hanno un punto di fusione molto elevato:  $220^\circ$ . Riuscendo però molto costosa la preparazione, le risorse di questo laboratorio non ci hanno consentito d'ottenere in quantità sufficiente per poterlo studiare.

Per darci una spiegazione di tutti questi fatti, se richiamiamo alla nostra mente che i chetoni ciclici saturi, come la canfora e il mentone (1), danno facilmente nelle medesime condizioni gli acidi carbonici corrispondenti e che dei fenoli poliatomici studiati soltanto la floroglucina, la quale, come è noto, può assumere la forma trichetometilenica, fornisce e con grande facilità l'acido monocarbonico, possiamo attribuire la maggiore tendenza che vanno acquistando i fenoli a dare gli acidi carbossilici col crescere del numero degli alchili sostituenti nel nucleo benzenico e della loro lunghezza e col condensarsi dei nuclei, ad una maggiore tendenza che va acquistando il loro ossidrile a diventare carbonile:



Lo stesso è da ammettersi per gli ossiacidi che si formano:



e perciò gli acidi naftolcarbonici sia rispetto al calore che all'acido nitroso, hanno un comportamento identico a quello dimostrato da uno di noi per gli acidi canfocarbonico e mentonmonocarbonico (2).

(1) G. Oddo, Gazz. chim. ital., 1893, I, 70; 1897, II, 97.

(2) G. Oddo, Gazz. chim. ital., 1893, I, 85 e 1897, II, 108.

II.

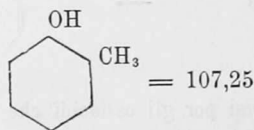
Mettiamo ora questa proprietà da noi riscontrata nell'ossidrile dei fenoli in relazione col comportamento crioscopico di questi corpi negl'idrocarburi aromatici ed altri solventi esenti d'ossidrile.

È noto, per le interessanti ricerche principalmente di Paternò (1) e in seguito di Auwers (2), che mentre gli acidi, gli alcoli propriamente detti, le ossime ed altre sostanze contenenti ossidrile mostrano in soluzione nella benzina, nella naftalina, nel p-xilene etc. un comportamento crioscopico anormale, e col crescere della concentrazione si determinano delle condensazioni molecolari sempre più complesse, i fenoli invece si comportano quasi normalmente, dando abbassamenti che corrispondono quasi alla molecola semplice.

Ma vi hanno delle eccezioni, che però sono poche, come abbiamo potuto osservare anche noi, studiando crioscopicamente in benzolo i fenoli da noi usati per la reazione di Kolbe, dei quali non si conosceva il comportamento.

Si sono riscontrate principalmente col fenolo ordinario e col p-cresolo in diversi solventi: ora poichè nessuno di questi due fenoli fornisce col nostro metodo l'ossiacido — e ciò rivela che l'ossidrile resta in essi inalterato (a parte la questione delle soluzioni solide che non si può invocare per tutti i solventi) — era d'aspettarsi che anche il comportamento crioscopico doveva essere quello anormale caratteristico dei veri alcoli.

Ma abbiamo constatato che questa corrispondenza non si conserva nel comportamento degli altri fenoli. Difatti l'o-cresolo ha fornito, come abbiamo detto, il 5 per cento d'ossiacido: e in soluzione nel benzolo, dove non era stato studiato, noi abbiamo ottenuto crioscopicamente i seguenti risultati:



Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
----------------	--------------------	-----------	---------------------------------

I. SERIE

1,185	0,554	104,7	— 2,55
2,451	1,083	110,8	+ 2,75
3,497	1,470	116,6	" 9,35
4,553	1,880	118,7	" 11,45
5,596	2,183	125,6	" 18,35

(1) Gazz. chim. ital. 1889, 640; 1894, II, 197; 1895, I, 411.

(2) Zeits. phys. Ch. 12, 689; 15, 53; 18, 595 (1895); 21, 337 (1896). Si veda inoltre Raoult, Ann. Ch. Phys. (6). 2, 66; Beckmann, Zeits. phys. Ch. 2, 715.

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
----------------	--------------------	-----------	---------------------------------

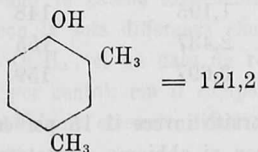
II. SERIE

0,825	0,391	103,3	— 3,95
2,120	0,948	109,5	+ 1,25
3,658	1,546	116	" 8,75
5,058	2,057	120,5	" 13,25
6,495	2,517	126,4	" 19,15

ed Auwers in soluzione nella naftalina:

1,15	0,692	115	+ 7,75
2,50	1,260	118	" 10,75
3,62	2,068	123	" 15,75
8,75	4,600	131	" 33,75

L'as. m-xilenolo ci ha fornito il 15 per cento d'ossiacido, e crioscopicamente nella benzina ci ha dato i seguenti risultati:



Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
----------------	--------------------	-----------	---------------------------------

I. SERIE

1,000	0,493	107,3	— 13,9
2,172	0,871	122,2	+ 1
3,307	1,268	127,8	" 6,6
4,404	1,649	130,9	" 9,7
5,545	1,997	136,1	" 14,9

II. SERIE

0,889	0,388	112,3	— 8,9
2,064	0,842	120	" 1,2
3,319	1,266	128,4	+ 7,2
4,594	1,689	133,3	" 12,1
5,895	2,059	140,3	" 19,1

e ad Auwers in soluzione nella naftalina:

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
1,12	0,630	123	+ 1,8
3,66	1,946	130	" 8,8
6,41	3,276	135	" 13,8
8,93	4,375	141	" 19,8

Il timolo ci ha fornito il 50 per cento d'acido timotico e il prof. Paternò vi ha osservato in benzina il seguente comportamento crioscopico:

1,2822	0,43	158	+ 9
2,2362	0,755	157	" 8
3,3795	1,11	161	" 12
6,0069	1,89	168	" 19
10,5183	3,06	182	" 33
17,7079	4,725	198	" 49

e Auwers in naftalina:

1,42	0,669	146	— 3
2,58	1,195	148	" 1
5,46	2,437	155	+ 6
8,54	3,697	159	" 10

Il carvacrolo ci ha fornito invece il 15 per cento d'ossiacido, ma crioscopicamente in benzolo non vi abbiamo constatato notevoli differenze dal suo isomero. Ecco difatti i risultati che ne abbiamo ottenuti:

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
----------------	--------------------	-----------	---------------------------------

I. SERIE

0,822	0,331	121,7	— 27,3
2,159	0,773	136,9	" 12,1
3,295	1,130	142,9	+ 6,1
4,510	1,462	151,1	" 2,1
5,707	1,783	156,8	" 7,8

II. SERIE

1,089	0,448	119,1	— 29,9
2,258	0,818	135,3	" 13,7
3,483	1,175	145,2	" 3,8
4,659	1,519	150,3	+ 1,3
5,724	1,782	157,4	" 8,4

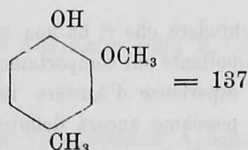


I due naftoli  $\alpha$  e  $\beta$  ci hanno fornito rendimento quasi teorico in ossiacido, e il prof. Paternò ha ottenuto crioscopicamente in benzolo risultati quasi normali:

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso mol.	Differ. dal peso molec. teoret.
$\alpha$ -naftol = 141			
2,2024	0,74	157	+ 16
3,4594	1,15	159	" 18
$\beta$ -naftol			
1,3706	0,47	154	+ 13
2,2701	0,73	165	" 24

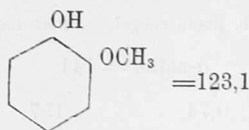
Da questo studio parallelo risulta quindi evidente che non possiamo attribuire del tutto il comportamento crioscopico quasi normale dei fenoli al fenomeno da noi constatato della trasformazione tautomerica del gruppo  $-\text{COH}=\text{CH}-$  in  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ . Abbiamo visto difatti nei casi riportati che le modificazioni nel rendimento in ossiacido non sono proporzionali a quelle del comportamento crioscopico; ma una prova più decisiva dell'influenza d'altri fattori su quest'ultimo fenomeno l'abbiamo ricavato con lo studio del creosolo e più specialmente del guaiacolo.

Il creosolo, pur avendo le catene sostituenti nella medesima posizione dello xilenolo studiato, con la sola differenza che in posizione orto rispetto all'ossidrilica contiene un  $\text{OCH}_3$ , ci ha dato un rendimento inferiore in acido carbossilico (circa il 10 per cento); ma il comportamento crioscopico è stato quasi uguale, normale. Abbiamo ottenuto difatti:



Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differ. dal peso molec. teoret.
I. SERIE			
2,125	0,809	128,7	- 8,3
3,492	1,263	135,5	" 1,5
4,835	1,700	139,4	+ 2,4
6,260	2,118	144,8	" 7,8
8,117	2,615	152,1	" 15,1
II. SERIE			
1,054	0,434	119	- 18
2,183	0,834	128,3	" 8,7
3,224	1,200	131,6	+ 5,4
4,557	1,611	138,6	" 1,6

Col guaiacolo poi non abbiamo ottenuto nessuna traccia d'ossiacido, mentre abbiamo trovato il comportamento crioscopico in benzina quasi del tutto normale:



Concentrazione      Inalz. punto eboll.      Peso molec.      Differ. dal peso molec. teoret.

I. SERIE

1,356	0,582	114,2	— 8,9
2,889	1,147	123,4	+ 0,3
4,371	1,694	126,4	" 3,3
5,828	2,217	128,8	" 5,7
7,386	2,705	133,8	" 10,7

II. SERIE

0,925	0,460	98,5	— 24,6
2,330	1,019	112,0	" 11,1
3,759	1,545	119,2	" 3,9
5,187	2,036	124,8	+ 1,7
6,615	2,518	128,7	" 5,6

Possiamo pertanto concludere che vi ha una serie di cause le quali influiscono in modo quasi equipollente sul comportamento crioscopico dei fenoli: ciò risulta dalle numerose esperienze d'Auwers in naftalina e da queste nostre in benzina; ma non possiamo ancora definire quale sia il meccanismo d'azione, poichè non tutte queste cause influiscono proporzionalmente sulla reazione di Kolbe in presenza di solventi e quindi sul fatto specifico da noi constatato della trasformazione tautomerica del gruppo — HC = COH — in — H<sub>2</sub>C — CO —.

Continueremo lo studio comparativo di questi due fenomeni e, descrivendo in altro lavoro alcuni prodotti di condensazione che abbiamo ottenuto con diversi fenoli, cercheremo di mettere in evidenza quanta estensione si possa attribuire al confronto da noi istituito tra i fenoli e gli ossiacidi a cicli non saturi da una parte e dall'altra i chetoni e i chetoacidi saturi.