

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Le ultime posizioni della cometa 1903 *a* sono le seguenti:

1903 marzo 6	7 ^h 2 ^m 6 ^s	R. C. R.		
α apparente	0 11 12.20	(9.659)		
δ " "	+ 16° 51' 17". 6	(0.737)		
1903 marzo 10	6 ^h 51 ^m 29 ^s	R. C. R.		
α apparente	0 18 32.36	(9.660)		
δ " "	+ 17° 24' 42". 2	(0.734)		
1903 marzo 11	7 ^h 0 ^m 3 ^s	R. C. R.		
α apparente	0 20 9.14	(9.661)		
δ " "	+ 17° 23' 31". 3	(0.742)		
1903 marzo 13	6 ^h 47 ^m 25 ^s	R. C. R.	7 ^h 1 ^m 41 ^s	R. C. R.
α apparente	0 22 56.73	(9.660)	0 22 57.51	(9.660)
δ " "	+ 17° 5' 20". 8	(0.738)	+ 17° 5' 12". 9	(0.747)
1903 marzo 14	7 ^h 6 ^m 51 ^s	R. C. R.		
α apparente	0 24 7.43	(9.659)		
δ " "	+ 16° 46' 34". 7	(0.753)		
1903 marzo 18	7 ^h 8 ^m 41 ^s	R. C. R.		
α apparente	0 26 51.66	(9.652)		
δ " "	+ 14° 13' 16". 5	(0.760)		

Le osservazioni dell'11, 13 (II) e 14 marzo furono fatte dal dott. Emilio Bianchi, nuovo assistente dell'Osservatorio.

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

Dopo la nostra prima comunicazione (1) intorno a questo argomento, abbiamo avuto più volte occasione di fare diverse esperienze intorno all'azione della luce sull'aldeide benzoica, sul benzofenone e su qualche altro composto chetonico in presenza di alcoli o di altri solventi, e queste osservazioni possono però servire di complemento a quanto abbiamo esposto nel suindicato lavoro. Questa quinta Nota viene ad essere in tal modo la diretta continuazione della prima.

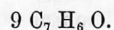
Aldeide benzoica.

Sul contegno di questa sostanza in soluzione alcolica non abbiamo nulla da aggiungere a quanto abbiamo esposto a suo tempo; come allora fu dimostrato, l'aldeide benzoica si trasforma nel miscuglio dei due idrobenzoini, ma dà contemporaneamente una ragguardevole quantità di resina. Era perciò

(1) Questi Rendiconti, vol. X, I, pag. 92 (1901).

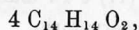
necessario, onde avere un quadro completo della reazione, vedere quale fosse il comportamento dell'aldeide benzoica alla luce senza l'intervento di un altro corpo.

A tale scopo abbiamo lasciato esposti per tutto il periodo estivo autunnale 35 gr. di aldeide in un tubo chiuso. Si ottiene una massa giallo-bruna con qualche accenno di cristallizzazioni d'acido benzoico. Trattando con etere e distillando con vapore acqueo passano piccole quantità d'aldeide inalterata, la parte maggiore (26 gr.) resta indietro in forma d'una massa resinosa solida e fragile. Per purificarla, venne sciolta in etere e la soluzione lavata con carbonato sodico, svaporato l'etere e ripreso il residuo con benzolo. Con etere petrolico si ottiene un precipitato bianco e polverulento. Il prodotto seccato a 80°, fonde fra 125 e 130° ed ha la stessa composizione dell'aldeide impiegata. Il peso molecolare, determinato in benzolo, condurrebbe alla formola:



Si tratta dunque di un semplice *processo di polimerizzazione*.

La resina che si forma in soluzione alcoolica sembra avere un'altra composizione, corrispondente alla formola:



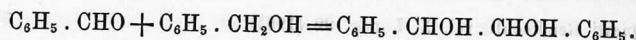
trattandosi però di sostanze amorfe è difficile poter accertare piccole differenze nell'analisi, e però è possibile che in entrambi i casi si formi lo stesso prodotto.

Aldeide benzoica ed alcool benzilico.

Ci parve interessante studiare il contegno alla luce di questa coppia di sostanze per vedere se l'alcool benzilico fosse in grado di reagire come l'etilico. Così è difatti. Noi abbiamo lasciata esposta alla luce durante il periodo estivo autunnale una soluzione di 5 gr. di aldeide in 5 gr. di alcool. Si ebbe un liquido giallo pieno di cristalli senza colore. Questi ultimi, separati dalla parte liquida e purificati dal benzolo, non sono altro che l'*idrobensoino*, dal punto di fusione 136°.

La parte oleosa venne distillata con vapore acqueo, per cui passano piccole tracce di aldeide e l'alcool benzilico rimasto inalterato. Il residuo è formato in gran parte (4,4 gr.) dalla solita resina. Nell'acqua, con cui venne bollita, si trovano disciolti il predetto idrobensoino e l'*isoidrobensoino* dal punto di fusione 121°.

Se si fa astrazione della resina, il processo può essere rappresentato nel seguente modo:

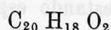


Benzofenone ed alcool benzilico.

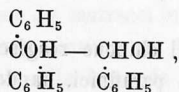
Come era da prevedersi, l'alcool benzilico per azione della luce può ridurre anche il benzofenone, ma la reazione è più complicata che nel caso precedente, perchè si formano diversi prodotti. Noi abbiamo lasciato esposti alla luce durante l'intero periodo estivo autunnale, a più riprese, complessivamente 50 gr. di benzofenone sciolti in 100 gr. di alcool benzilico.

Dal liquido limpido si depongono da prima grossi cristalli di benzopinacone, a cui, più tardi, si aggiungono dei mammelloncini bianchi, formati da piccoli aghetti. Filtrando alla pompa, si separa la materia solida (circa 50 gr.) dall'olio.

La prima venne fatta cristallizzare anzitutto dall'alcool e si ebbe così, quale parte meno solubile, il *benzopinacone* con tutte le sue caratteristiche proprietà. Punto di fusione 186°. Questo è il prodotto principale. Dalla soluzione alcoolica si separano per concentrazione altre quantità di questo corpo, ma infine, svaporando l'alcool, resta indietro una massa sciropposa, che lentamente cristallizza; questa a sua volta può essere purificata dal benzolo, da cui si ottiene in aghi privi di colore che fondono a 168°. Il composto che accompagna il benzopinacone ha la formola:



ed è a quanto ci consta una nuova sostanza. Essa è insolubile nell'acqua, mentre si scioglie facilmente negli ordinari solventi organici. Si forma in quantità non molto rilevante (cca. 7 gr.); la sua costituzione potrebbe essere la seguente:



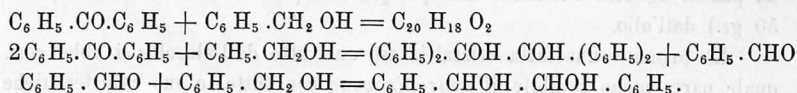
ma questa formola ha bisogno di ulteriori prove sperimentali per potere essere accettata. A differenza del benzopinacone, questo nuovo composto non si scinde, se viene scaldato per qualche tempo sopra il suo punto di fusione.

La parte oleosa del prodotto venne distillata in corrente di vapore acqueo per eliminare l'alcool benzilico rimasto inalterato; una prova fatta per accertare l'eventuale presenza d'aldeide benzoica dette risultato negativo. Nel pallone di distillazione resta indietro una resina (circa 14 gr.), mentre nel liquido acquoso passa una sostanza cristallina, estraibile con etere (circa 12 gr.); in questa venne dimostrata la presenza di *idrobensoino*, dal punto di fusione 138°, ma oltre ad esso si sarà di certo formato anche l'*isidrobensoino*.

La resina che rimane insolubile nell'acqua, contiene però ancora piccole quantità del suindicato composto $C_{20}H_{18}O_2$, che si possono ottenere per trat-

tamento con alcool metilico; in esso si scioglie la resina, mentre restano indietro i cristalli, che purificati dal benzolo fondono a 168°.

La reazione che, per influenza della luce, si impegna fra l'alcool benzoico ed il benzofenone può essere riassunta nel seguente modo: l'alcool reagendo sul chetone lo trasforma per la maggior parte in pinacone, mentre si produrrà aldeide benzoica; in via secondaria l'alcool si addiziona al chetone dando il composto $C_{20}H_{18}O_2$. L'aldeide benzoica non rimane però inalterata, in parte si polimerizza nella solita resina ed in parte coll'alcool benzoico produce gli idrobenzoini. Non tenendo conto della resina, la reazione potrebbe essere rappresentata col seguente schema:



Benzofenone ed acido formico.

Mentre il chinone viene ridotto assai facilmente dall'acido formico, tanto che la reazione lentamente si compie anche all'oscuro ed è poi assai accelerata dalla luce, il benzofenone rimane inalterato. Una soluzione di 4 gr. in 20 di acido formico anidro, restando esposta alla luce per tutta l'estate, ingialli e fece un lieve deposito (1 gr.) di materia resinosa sulle pareti del tubo, ma tutto il resto del prodotto non subì alterazione alcuna e però non si formò benzopinacone.

Benzofenone e cimolo.

Vista la facilità con cui il chinone reagisce alla luce con gli idrocarburi e segnatamente con quelli parafinici, dando però prodotti che non abbiamo potuto determinare (si ottiene, come è noto, una sostanza nera), abbiamo voluto studiare in questo proposito il contegno del benzofenone. Quale seconda sostanza abbiamo scelto il cimolo, che scioglie bene a freddo il chetone, con la speranza di potere in questo caso scoprire eventualmente anche quale modificazione subisca l'idrocarburo.

La soluzione, esposta alla luce dal 13, III al 30, V, dette già dopo qualche settimana un'abbondante quantità di *benzopinacone*, ma per scoprire l'alterazione patita dal cimolo bisognerebbe ripetere l'esperienza su assai larga scala.

Benzofenone e benzaldeide.

Dalle belle ed interessanti esperienze di Klinger (1) è noto che il chinone si condensa alla luce con l'aldeide benzoica per dare, assieme ad altri

(1) Berichte 24, 1340, (1891).

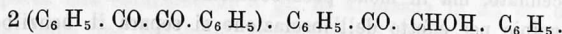
corpi, il p-diossibenzofenone; per l'analogia di contegno che alla luce in molti casi il benzofenone presenta col chinone, abbiamo voluto vedere se anche qui si formasse un analogo prodotto.

L'esperienza non dette però risultati soddisfacenti. Esponendo alla luce un miscuglio di 5 gr. di benzofenone e 10 gr. d'aldeide benzoica dal 15, XI, 1901 al 15, II, 1902, si ebbe una massa sciropposa seminata di pochi cristalli bianchi. Trattando con acido acetico glaciale, questi rimasero indisciolti; purificati dallo stesso solvente si ottennero in forma di aghetti senza colore, dal punto di fusione 236-237°. La loro composizione corrisponderebbe alla formula $C_{14}H_{14}O_5$; la quantità di questo prodotto è però così esigua da non incoraggiare a riprenderne lo studio.

La parte solubile nell'acido acetico glaciale è resinosa.

Benzile ed alcool etilico.

È noto per le nostre esperienze di due anni fa, che il benzile in soluzione alcoolica si trasforma per azione della luce, nello stesso composto che Klinger ottenne in soluzione eterea, cioè nel cosiddetto benzilbenzoio



Se però la insolazione viene prolungata, questo prodotto, che da principio si separa dal liquido, va lentamente sciogliendosi in seguito ad una ulteriore trasformazione. Per studiare quest'ultima noi abbiamo in questi due anni fatte molte esperienze su larga scala, ma il risultato fu scarso assai. Anzitutto è da notarsi che non sempre il benzilbenzoio si ridiscioglie completamente, massime se si impiegano dei matracci in luogo di tubi. Noi abbiamo p. es. lasciata esposta alla luce una soluzione di 30 gr. di benzile in 600 c.c. di alcool in un matraccio chiuso alla lampada per un anno intero senza ottenere soluzione completa. Il liquido diventa giallo rossastro e contiene ancora 6 gr. di benzilbenzoio inalterato.

Distillando la soluzione alcoolica, spesso non si hanno che piccole tracce di aldeide acetica nel distillato. Il residuo è una massa sciropposa che accenna a cristallizzare; venne bollita con etere petrolico il quale scioglie tutta la parte oleosa e cristallina e lascia indietro una resina, che costituisce pur troppo la quantità maggiore del prodotto.

L'estratto petrolico è semisolido, sciolto in etere e trattato con una soluzione di carbonato sodico cede a questa notevoli quantità d'acido benzoico. La parte neutra, che resta sciolta nell'etere, venne distillata in corrente di vapore acqueo; passa così un olio, da cui per mezzo del bisolfito sodico si può estrarre l'aldeide benzoica, mentre la parte che non si combina ha i caratteri dell'etere benzoico. Dopo la resina suaccennata, il prodotto prin-

cipale della reazione è quello che rimane indietro nella distillazione con vapore acqueo.

Da questo, che è formato esso pure in gran parte da sostanze resinose, non abbiamo potuto ottenere, oltre ad una piccola ed insufficiente quantità d'una sostanza fusibile a 212°, che *benzoïno* e benzile inalterato.

La trasformazione del benzile in soluzione alcoolica per una prolungata esposizione alla luce, consiste in gran parte in un processo di resinificazione. Oltre alla riduzione a *benzoïno* avviene assai limitatamente una scissione in aldeide benzoica ed etere benzoico, prodotta forse dall'alcool, ed inoltre più abbondantemente quella che conduce all'acido benzoico.

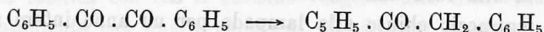
Benzile e paraldeide.

Anche questa esperienza venne eseguita per vedere se il contegno di questi due corpi fosse analogo a quello osservato da Klinger (1) per il fenantrenchinone. Egli ottenne coll'aldeide acetica, l'acetilfenantrenidrochinone.

Col benzile invece le cose vanno diversamente, come già Klinger stesso lo aveva accennato, ma in modo poco soddisfacente.

Da principio per effetto dell'insolazione si separa il benzilbenzoïno, il quale, a poco a poco, va scomparendo, mentre il liquido si colora in giallo rossastro. Come nella precedente esperienza (benzile ed alcool) i prodotti sono una materia resinosa, in quantità predominante, e *benzoïno*. In un caso, dopo una insolazione di un intero anno (dal 22, IX, 1900 al 20, XI, 1901), abbiamo potuto accertare anche la formazione di *desossibenzoïno* in assai piccola quantità.

Questa riduzione



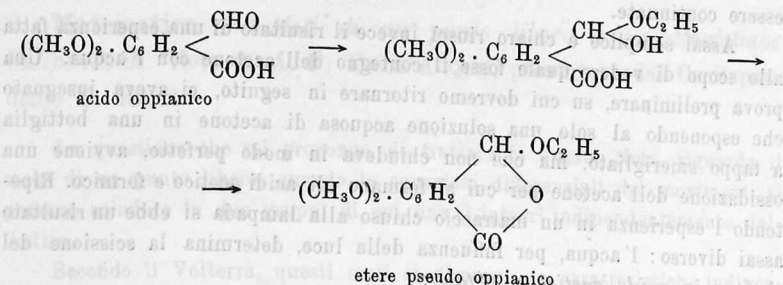
per opera della paraldeide è rimarchevole.

Acido oppianico ed alcool etilico.

Per ragioni, che qui sarebbe inutile ricordare, abbiamo studiato l'azione della luce anche su questa coppia di sostanze. Già dopo pochi giorni d'insolazione l'acido si va sciogliendo nell'alcool, mentre si depositano aghi o prismi privi di colore. L'esposizione durò dal luglio al dicembre. Il prodotto è il cosiddetto *pseudoetere oppianico*, dal punto di fusione 92°. Questo è uno dei casi in cui la luce agevola enormemente l'eterificazione, perchè

(1) Liebigs Annalen 249, 137.

preceduta dalla formazione dell'alcoolato (1)



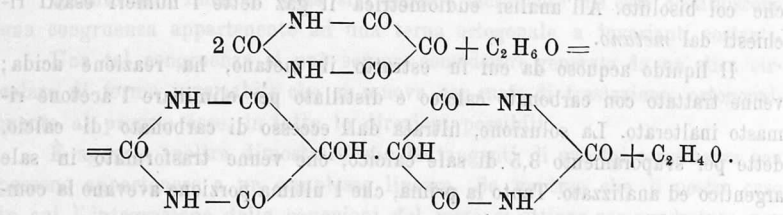
che, come in altra occasione abbiamo fatto notare, viene favorita dalle radiazioni luminose.

Allossana ed alcool etilico.

L'azione che la luce determina fra questi due corpi è quella tipica che avviene fra alcoli e chetoni. Si forma l'allossantina ed aldeide acetica. Venne esposta una soluzione di 5 gr. di allossana in 25 cc. d'alcool assoluto. Già dopo due settimane incomincia la separazione dei cristalli di allossantina; l'esperienza durò dal 15, XII, 1900 al 6, II, 1901. La quantità di prodotto ottenuto fu di 1,7 gr.; l'alcool conteneva aldeide.

Venne fatta la controprova con una soluzione alcoolica d'allossana tenuta all'oscuro per altrettanto tempo, che si mantenne inalterata.

Questa reazione illustra assai bene il fatto che l'allossantina è il pinacone corrispondente all'allossana:



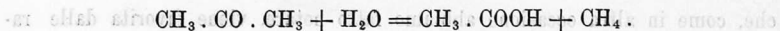
Idrolisi dell'acetone.

Il contegno dei chetoni della serie grassa alla luce è ancora completamente sconosciuto e però ci occupa già da qualche tempo. Le esperienze fatte finora sull'azione dell'alcool e dell'etere sull'acetone in presenza della luce

(1) Vedi Wegscheider, Monatshefte für Chemie 13, 702.

non ci hanno dato risultati ben sicuri e però le ricerche in proposito devono essere continuate.

Assai semplice e chiaro riuscì invece il risultato di una esperienza fatta allo scopo di vedere quale fosse il contegno dell'acetone con l'acqua. Una prova preliminare, su cui dovremo ritornare in seguito, ci aveva insegnato che esponendo al sole una soluzione acquosa di acetone in una bottiglia a tappo smerigliato, ma che non chiudeva in modo perfetto, avviene una ossidazione dell'acetone per cui si formano gli acidi acetico e formico. Ripetendo l'esperienza in un matraccio chiuso alla lampada si ebbe un risultato assai diverso: l'acqua, per influenza della luce, determina la scissione del chetone in *acido acetico e metano*:



L'esperienza venne fatta con una soluzione di 125 c.c. di acetone in 1250 c.c. di acqua bollita, in un matraccio sterilizzato col calore, chiuso alla lampada. L'esposizione durò dal 30, V al 29 XI; il liquido si mantenne limpido e privo di calore. Aprendo il matraccio si notò la presenza di un gaz compresso, infiammabile, che, per fortuna, rimase, in sufficiente quantità, disciolto in soluzione soprasatura nel liquido. Con una corrente d'anidride carbonica e scaldando a b. m. si poté scacciare il gaz dalla soluzione e raccoglierlo in un azotometro sulla potassa; se ne misurarono 76 c.c. che, naturalmente, non rappresentavano che una parte del gaz prodottosi nell'idrolisi. Esso venne trasportato negli apparecchi di Hempel ed in questi lavato successivamente con soluzione satura di bisolfito sodico, con acido solforico fumante, con potassa e finalmente con acqua. Non si ebbe assorbimento notevole (2 c.c.) che col bisolfito. All'analisi eudiometrica il gaz dette i numeri esatti richiesti dal *metano*.

Il liquido acquoso da cui fu estratto il metano, ha reazione acida; venne trattato con carbonato calcico e distillato per eliminare l'acetone rimasto inalterato. La soluzione, filtrata dall'eccesso di carbonato di calcio, dette per svaporamento 3,5 di sale calcico, che venne trasformato in sale argentario ed analizzato. Tanto la prima, che l'ultima porzione avevano la composizione dell'*acetato argentario*.

Questa elegante idrolisi dell'acetone invita naturalmente ad ulteriori prove e noi le faremo con altri chetoni della serie grassa, con chetoni aromatici e con chetoni ciclici; ma non solamente ai chetoni vanno limitate queste esperienze, esse devono comprendere gli acidi chetonici ed inoltre poi essere estese alle aldeidi di tutte le serie ed ai chinoni.