

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCC.  
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

colloidi inorganici si tratta evidentemente di sospensione tenuissima, qua si tratta di polimerizzazione; a parer nostro tra la natura delle soluzioni colloidali organiche e le inorganiche esiste, in linea generale, tanta differenza quanta tra la chimica dei composti del carbonio e quella degli altri elementi, sebbene là come qua possano benissimo trovarsi dei termini di passaggio.

Chimica. — *Nuovo processo di sterilizzazione delle acque potabili.* Memoria del Socio E. PATERNÒ e di M. CINGOLANI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

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

Già da qualche tempo ci stiamo occupando delle alterazioni che la luce determina nei composti non saturi, cioè contenenti un doppio legame, e nella presente Nota descriveremo brevemente i risultati fin'ora ottenuti. In questo campo di studi la letteratura possiede già un ragguardevole numero di osservazioni, che si riferiscono al diverso modo in cui la luce agisce sopra questi corpi. Anzi tutto è stato trovato che in moltissimi casi essa determina un fenomeno di polimerizzazione ed in proposito vanno citate le belle esperienze del Liebermann sul timochinone <sup>(1)</sup>, che si trasforma in politimochinone e quella di I. Bertram e R. Kürsten <sup>(2)</sup> sulla polimerizzazione alla luce dell'acido cinnamico. In questo caso, come assieme a noi ebbe a confermare anche Riiber <sup>(3)</sup>, si produce l'acido trussillico di Liebermann. Oltre ai fenomeni di polimerizzazione, la luce determina alle volte anche il passaggio di un'isomero stereochimico nell'altro: l'acido allocinnamico diventa cinnamico; l'allofurfurico, furfurico; l'allocinnamilidenacetico, cinnamilidenacetico <sup>(4)</sup>. Così pure l'acido angelico si trasforma in tiglico ed il maleico in fumarico <sup>(5)</sup>. Queste reazioni vengono singolarmente agevolate dalla presenza di tracce di jodio. Infine agendo sui composti non saturi in presenza di ossigeno, la luce favorisce anche processi di auto-ossidazione e qui sono da citarsi vari lavori,

<sup>(1)</sup> Berichte, 10, 2177 (1877), e 18, 3193 (1885).

<sup>(2)</sup> Berichte, 28, IV, 387 (1895).

<sup>(3)</sup> Berichte, 35, 2908 e 4128 (1903).

<sup>(4)</sup> Berichte, 28, 1443 (1895).

<sup>(5)</sup> Berichte, 29, 1080 (1896). Referate.

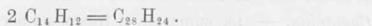
massime di Engler (1), ma anche quelli di Thiele (2), Roser (3) e finalmente di Weger (4).

*Acido cinnamico.* — Come s'è accennato, I. Bertram ed R. Kürsten trovarono che la luce determina la trasformazione dell'acido cinnamico in un polimero che giustamente supposero essere il trussillico di Liebermann. Noi possiamo confermare questa supposizione ed aggiungere che assai probabilmente il passaggio non ha luogo che esponendo alla luce l'acido cinnamico solido, mentre in soluzione questo effetto non si compie. Contemporaneamente a noi Riiber ottenne e descrisse la trasformazione dell'acido cinnamico in  $\alpha$ -trussillico per diretta insolazione del primo allo stato solido e secco.

Esponendo una soluzione di acido cinnamico (10 gr.) in alcool assoluto (45 c. c.) al sole dal giugno all'ottobre, si forma in parte l'etere etilico, ma il resto, circa la metà, rimane inalterato e non ci fu possibile di ottenere neanche tracce d'acido trussillico. Similmente si contiene l'acido cinnamico in soluzione di etere e di acetone; in questi casi si riebbe tutto intero l'acido inalterato.

Altrimenti avviene invece, se la sostanza non sia tutta disciolta, ma in parte sospesa nel liquido: la porzione rimasta indisciolta subisce la trasformazione. Esponendo al sole dal maggio all'ottobre 4 gr. d'acido cinnamico in una quantità di paraldeide insufficiente a discioglierlo completamente, si ritrovò nella soluzione l'acido cinnamico inalterato, mentre la parte solida s'era completamente trasformata in acido  $\alpha$ -trussillico.

*Stilbene.* — A differenza dell'acido cinnamico, lo stilbene si polimerizza in soluzione. Noi abbiamo esposto al sole 3 gr. di stilbene in 15 c. c. di benzolo, dall'ottobre al giugno. Il liquido per effetto dell'insolazione diviene gialliccio, svaporando a b. m. si ha un residuo solido, che cristallizza dall'etere in prismetti senza colore. Essi fondono a 163° e sono in genere difficilmente solubili negli ordinari solventi. Il composto, che non era stato descritto, ha la composizione dello stilbene, ma la doppia formula:



È dunque un bimero dello stilbene e l'attacco delle due molecole sarà certamente dovuto al doppio legame olefinico; in soluzione alcoolica resiste al permanganato potassico.

A proposito dello stilbene dobbiamo accennare qui ad un'esperienza, che s'è compiuta si può dire contro la nostra volontà, per puro caso. Per vedere se

(1) Berichte, 30, 1669 (1897); 31, 3046, 3055 (1898); 33, 1090, 1097, 1109 (1900); 34, 2933 (1901); 36, 2642 (1903).

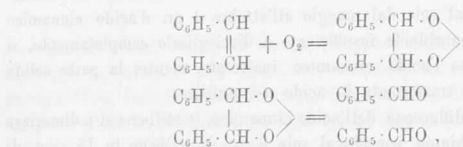
(2) Berichte, 33, 666 (1900).

(3) Liebigs Annalen der Chemie, 247, 160.

(4) Berichte, 36, 309 (1903).

lo stilbene si polimerizzasse allo stato solido meglio che in soluzione, ne abbiamo lasciato esposto alla luce 5 gr. finamente polverizzati, in una capsula fondo piatto, posta in un essiccatore. Durante i mesi d'inverno e di primavera il prodotto rimase inalterato d'aspetto, diventando solamente alquanto gialliccio, ma dopo il periodo estivo, in autunno, trovammo che la sostanza nella capsula s'era trasformata in una massa quasi nera e che le pareti dell'essiccatore e massime quelle più direttamente colpite dalle radiazioni, s'erano ricoperte d'uno strato di lunghi aghi. Esaminando il prodotto si trovò che la materia cristallina sulle pareti non era altro che acido benzoico e che nella capsula predominava ancora lo stilbene inalterato. Però oltre a queste sostanze cristalline, tanto la materia delle pareti che quella rimasta nella capsula conteneva una sostanza amorfa, resinosa, insolubile nell'etere.

In seguito alle ricerche, già citate dell'Engler, la cosa si spiega facilmente: siccome l'essiccatore non chiudeva perfettamente, lo stilbene s'è ossidato producendo forse da prima un perossido e poi scindendosi in due molecole d'aldeide benzoica:



la quale a sua volta in parte s'è resinificata per azione della luce, ed in parte ha continuato ad ossidarsi in acido benzoico.

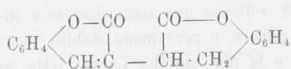
Noi non intendiamo occuparci più direttamente della cosa per non intralciare le belle ricerche dell'Engler e ci limitiamo però ad esporre il fatto, che crediamo non sia stato ancora descritto.

*Cumarina.* — La cumarina si trasforma per azione della luce tanto allo stato solido che in soluzione in un polimero, che assai probabilmente è identico alla cosiddetta *idrodicumarina* di Dyson (1). La prima esperienza venne fatta in soluzione alcoolica lasciandola esposta al sole per quasi un'intero anno dal dicembre all'ottobre. Il liquido conteneva 10 gr. di cumarina in 120 c. c. d'alcool assoluto. Già dopo qualche settimana incominciano a deporsi dei cristallini bene sviluppati, la di cui quantità va lentamente aumentando. Alla fine dell'insolazione se ne raccolsero 1, 1 gr.; come si vede la trasformazione è assai incompleta. Il prodotto venne fatto cristallizzare dell'acido acetico glaciale. Esso fonde a 262° ed ha la composizione della cumarina. Per la sua

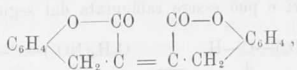
(1) Beilstein II, 2026, e Chem. Centralblatt 1890, I, 525.

piccola solubilità in tutti gli ordinari solventi non s'è potuto determinarne il peso molecolare. Non v'ha però alcun dubbio che gli spetti la doppia formula  $C_{18}H_{12}O_4$ .

Come s'è detto, qualche tempo fa Dyson ottenne per idrogenazione del prodotto, che si forma condensando l'aldeide salicilica coll'acido succinico, una sostanza, che chiama idrodicumarina, e che è assai probabilmente identica alla nostra. Egli le attribuisce la formola:



che però sarebbe da sostituirsi con la seguente:

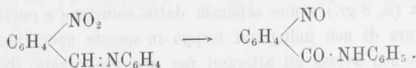


ove non si voglia ammettere la presenza di un'anello tetramilenico nella cumarina polimerizzata. Dyson osservò per la sua sostanza il punto di fusione  $256^\circ$ , ma la piccola differenza non esclude certo l'identità dei due prodotti.

La polimerizzazione della cumarina avviene oltre che in soluzione alcoolica, anche in paraldeide ed in benzolo. Essa ha luogo, come s'è detto, anche esponendo al sole la sostanza solida.

*Acido maleico.* — L'acido maleico è una di quelle sostanze che alla luce non si polimerizzano, ma si trasformano nell'isomero più stabile. Questa metamorfosi è stata osservata da J. Wislicenus (1) operando in presenza di bromo o di jodio. Noi abbiamo trovato che, sebbene assai lentamente, la trasformazione dell'acido maleico in fumarico si compie anche senza la presenza di un catalizzatore e tanto dall'acido maleico allo stato solido, che dalla sua soluzione acquosa. In quest'ultime condizioni, con un'esposizione di quasi un anno, la quantità d'acido fumarico ottenuta ascese al 12,5 p.cto. dell'acido maleico impiegato.

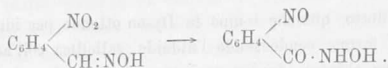
*Ossime delle nitrobenzaldeidi.* — In seguito alla nostra esperienza sull'azione della luce sopra l'aldeide o-nitrobenzoica, il dott. F. Sachs (2) osservò che la o-nitrobenzilidenanilina, si trasforma alla luce nella o-nitrobenzanilide:



(1) Berichte, 29, Referate 1080 e Abhandlungen der K. Sächsischen Akademie, (1895), 489.

(2) Berichte, 35, 2704.

Era però possibile che l'ossima dell'*o*-nitrobenzaldeide, subisse un'analogia metamorfosi, dando p. es. l'acido *o*-nitrosobenzidrossamico



La luce determina invece tutt'altra reazione in cui il gruppo nitrico non ha alcuna parte; avviene soltanto una isomerizzazione in modo che la forma dal punto di fusione minore, e però meno stabile, passa a quella a più alto punto di fusione, che è la più stabile. La cosiddetta antialdossima diventa sinaldossima. Siccome in questa metamorfosi il gruppo nitrico non è in nessun modo direttamente interessato, così la reazione si compie ugualmente con tutti e tre gli isomeri e può essere raffigurata dal seguente schema:



Come si vede, essa corrisponde perfettamente alle trasformazioni dell'acido maleico in fumarico, dell'acido angelico in tiglicio, dell'allocinnamico in cinnamico ecc. e cioè in genere della forma maleica in quella fumarica. Questi fatti presentano un certo interesse perchè sono una elegante conferma della teoria stereochimica per le isomerie delle ossime: apparisce evidente che questa isomeria non può essere di struttura, ma come quella degli acidi maleico e fumarico deve essere d'altra indole e però di configurazione.

Noi abbiamo parecchie altre esperienze in corso sul contegno delle ossime alla luce e speriamo di poter fra breve fare un'ulteriore comunicazione in proposito.

*O*-nitrosobenzaldossima. — Venne preparata dell'*o*-nitrobenzaldeide seguendo le norme date dal Gabriel (1) ed ottenuta in cristalli giallicci dal punto di fusione 102°-103°. Goldschmidt e Rietschoten danno il punto di fusione 96-97°; 5 gr. di questo prodotto, in 100 c. c. di benzolo, rimasero esposti alla luce dal 27 marzo al 16 aprile. Già dopo due giorni la parte che era rimasta indisciolta passa in soluzione e dal liquido giallo si vanno a poco a poco separando degli aghetti ramificati di colore bruno accompagnati da piccole quantità di una materia polverulenta amorfa. Ad insolazione finita la parte solida (3, 8 gr.) venne separata dalla soluzione e purificata dal benzolo, avendo cura di non indugiarsi troppo in questa operazione per evitare che il prodotto non avesse ad alterarsi per una prolungata ebollizione.

(1) Berichte, 16, 520.

Si ebbero così fogliette cristalline lunghe e sottili, che fondevano a 148-150° ed avevano la composizione della sostanza primitiva, in cui possono essere trasformate per una prolungata ebollizione in soluzione benzolica. Il composto è evidentemente la cosiddetta o-nitrobenzosinaldossima di Goldschmidt e Rietschoten (1), che l'ottennero dall'antiossima col metodo di Beckmann. Questi autori trovarono per il loro prodotto il punto di fusione 136°, ma la differenza non può infirmare l'identità delle due sostanze. Col metodo del Beckmann si ottiene solamente una parziale trasformazione dell'antiossima nella sinaldossima; nel nostro caso invece il prodotto separatosi alla luce dalla soluzione benzolica è evidentemente più puro.

*P-nitrobenzalossima.* — Si ottenne seguendo il Gabriel (2) dalla p-nitrobenzaldeide in aghi giallicci, che fondevano a 130°; gli autori danno come punto di fusione 128,5-129°. Il tubo esposto alla luce dal 28 aprile al 1 maggio, conteneva 2 gr. dell'ossima e 40 c.<sup>3</sup> di benzolo. Già dopo poche ore, dalla soluzione va separandosi una polvere cristallina la quale cresce in quantità, mentre gli aghi del composto primitivo, rimasti indisciolti, a poco a poco scompaiono. Alla fine si filtra il prodotto; la materia cristallina, leggermente colorita in giallo, fonde a 168° e purificata dall'etere petrolico si presenta in tavolette, sempre colorate lievemente in giallo, che fondono a 174°. Rifuse, fondono nuovamente a 128°.

Il prodotto, che ha la stessa composizione della sostanza primitiva, corrisponde per tutte le sue proprietà alla p-nitrosinbenzalossima, descritta da Goldschmidt e Kjellin (3), per cui Behrend e König (4) trovarono il punto di fusione 173-175°. Anche in questo caso dunque ed anzi con maggiore rapidità che per l'ortoossima, la luce determina il passaggio della forma maleica a quella fumarica.

*M-nitrobenzalossima.* — Il prodotto venne preparato seguendo sempre le indicazioni di Gabriel (5), cristallizzato dall'acqua fondava a 121°; nella letteratura il punto di fusione è quello di 118°. Per istudiare l'azione della luce, vennero esposti al sole, dal 28 aprile al 27 maggio, 2,5 gr. dall'ossima in 20 c. c. di benzolo; in queste condizioni la metà della sostanza rimase indisciolta. Durante l'insolazione la parte solida non cambia per nulla il suo aspetto e dal liquido si separano soltanto dei fiocchetti di sostanza amorfa e bruna. Esaminando i prodotti, si trovò che la parte rimasta indisciolta fonde a 119°, e la sostanza ottenuta per svaporamento dal benzolo a 118°. L'ossima impiegata nell'esperienza non aveva subito alcuna alterazione.

(1) Berichte, 26, 2101.

(2) Beilstein III, vol. 49.

(3) Berichte, 24, 2550.

(4) Liebigs Annalen der Chemie, 263, 350.

(5) Beilstein, vol. III, 47.

In questo caso la luce dunque non avrebbe prodotto nessun effetto, ma questo fatto apparentoci strano abbiamo voluto approfondirlo ulteriormente. Le due ossime della m-nitrobenzaldeide avrebbero, secondo Goldschmidt<sup>(1)</sup>, punti di fusione assai prossimi; l'ossima ottenuta direttamente dall'aldeide fonderebbe a 118-119° e quella trasformata col metodo del Beckmann a 116-118°. Noi abbiamo operato, sull'ossima da noi preparata dall'aldeide e fonde a 120°, la trasformazione di Beckmann ed a questo scopo 5 gr. della sostanza, sciolta in 150 c.c. d'etere assoluto, vennero trattati con acido cloridrico gascoso. I cristalli del cloridrato che si separarono, lavati con etere, furono sospesi nello stesso solvente ed agitati con una soluzione di carbonato sodico. La soluzione eterea svaporata a blando calore, lasciò un residuo cristallino, che, seccato nel vuoto, venne fatto cristallizzare rapidamente dal benzolo. Si ebbero, così facendo, dei cristalli che fondevano a 95°-100°.

Ora questa sostanza (gr. 2) sospesa in benzolo (30 c.c.) ed esposta alla luce dall'11 al 26 maggio, dette un prodotto che fondeva 118°-119°.

In base a questo risultato noi crediamo che le cose stieno così; l'ossima più stabile dell'aldeide m-nitrobenzoica, la forma fumaroida, dunque la sinaldossima, è quella che fonde a 118-119°, oppure a 121°, secondo il suo grado di purezza; essa è inalterabile alla luce. Col metodo di Beckmann essa si trasforma in parte nella forma malenoide, nell'antiossima, che in questo caso è assai instabile e non poté fin'ora essere ottenuta che mescolata all'altra. Il nostro prodotto, che fondeva a 95-100°, ne conteneva evidentemente di più di quello avuto dal Goldschmidt. Questa antiossima si trasforma alla luce nella sinaldossima come negli altri due casi da noi studiati. L'ossima della m-nitrobenzaldeide che fonde a 121°, sarebbe dunque la forma fumaroida ossia la sinaldossima e non l'altro isomero come venne finora ammesso dagli autori<sup>(2)</sup>.

Questa interpretazione dei fatti non può però ancora essere considerata come definitiva, e per risolvere la questione sono necessarie ulteriori esperienze fatte non solamente sulle aldossime m-nitrobenzoiche, ma anche sui loro eteri e derivati carbanilici.

(1) Berichte, 23, 2170

(2) Beilstein, vol. III, p. 47 e 48.