

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 maggio 1907.

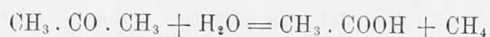
F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Alcuni anni or sono nella nostra quinta Nota (1) intorno ai nostri studi sulle azioni chimiche della luce abbiamo descritto una esperienza che riguardava l'*idrolisi dell'acetone*. Come venne allora dimostrato, per azione della luce in soluzione acquosa l'acetone si scinde in acido acetico e metano secondo l'uguaglianza



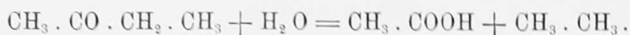
Questa singolare reazione, che finora in nessun modo è stata altrimenti effettuata, meritava naturalmente uno studio ulteriore, nel senso di estenderla a tutti i principali composti del tipo acetone per vedere se possedesse i caratteri della generalità. Dal ricco materiale sperimentale che si trova in corso di preparazione, pubblichiamo in questa prima Nota quella parte che ci sembra sufficientemente elaborata.

Idrolisi del metiletilechetone.

Prima nostra cura fu naturalmente quella di vedere se la detta scissione fosse applicabile agli omologhi dell'acetone. Nel caso suindicato era

(1) Questi Rendiconti, serie 5^a, vol. 12, I, pag. 235.

da attendersi la formazione d'acido acetico ed etano, oppure metano ed acido propionico. L'idrolisi avviene secondo la prima possibilità nel senso:



La relativa esperienza venne eseguita nel seguente modo. In un matraccio chiuso alla lampada si espose al sole durante i mesi estivo-autunnali 100 gr. di metiletilchetone sciolti in un litro d'acqua bollita, dopo avere accuratamente sostituita l'aria con anidride carbonica. Dopo l'esposizione si notavano nel liquido senza colore alcune gocce oleose, dense, colorate in giallo bruno. Aprendo il pallone, si svolse spontaneamente circa un litro di gaz, che venne raccolto con una opportuna disposizione di apparecchi; per riscaldamento del pallone a b. m. se ne ebbero delle altre quantità che vennero trascurate. Il gaz raccolto fu sottoposto ad una accurata analisi in due distinte porzioni negli apparecchi di Hempel. Dopo essere stato trattato successivamente con bisolfito sodico, con acido solforico fumante e con acido pirogallico in soluzione alcalina, ai quali solventi esso quasi nulla cedette, si dimostrò essere costituito esclusivamente da *etano*.

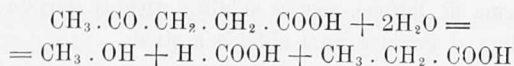
Esaurito così l'esame della parte gassosa, si passò a quello della parte liquida. La soluzione da cui venne estratto l'etano, liberata per filtrazione dalle gocce oleose già menzionate, ha reazione marcatamente acida, e fu però bollita con un eccesso di carbonato calcico puro ed indi esaurita con etere. Quest'ultimo estrae dell'altra materia oleosa, che, assieme a quella separata per filtrazione, ammontava a circa 2 gr. Si tratta di prodotti complessi, che per ora non furono esaminati ulteriormente. Il liquido acquoso, contenente il sale di calcio, venne portato a secco; si ebbe così un residuo solido di circa 2 gr. Questo residuo sciolto in acqua e precipitato frazionatamente con nitrato argentario, dette, in tutte le singole porzioni, all'analisi esattamente i numeri voluti dal sale argentario dell'*acido acetico*.

È assai probabile dopo ciò, che anche gli altri chetoni della serie grassa avranno in soluzione acquosa alla luce un contegno analogo a quello dell'acetone e del metiletilchetone, ma intorno a queste sostanze non abbiamo fatto per ora ulteriori studi, rimandandoli ad altra occasione. Ci siamo occupati invece dell'acido levulinico per vedere se anche gli acidi chetonici fossero in grado di subire una analoga idrolisi.

Idrolisi dell'acido levulinico.

Era da aspettarsi che questo acido si scindesse in soluzione acquosa per azione della luce, negli acidi acetico e propionico, ma invece la reazione non procede in questo modo e per quanti frazionamenti facessimo non ci fu possibile di dimostrare la presenza del primo dei due acidi cercati. Si ebbe invece il secondo ed assieme a questo assai probabilmente l'acido formico;

la ricerca dovette essere però indirizzata a scoprire l'eventuale formazione di alcool metilico, perchè l'idrolisi avrebbe potuto avere il seguente esito:



Così crediamo realmente sia da interpretarsi il fenomeno, senza però poter dare per la formazione dei due primi prodotti, prove sufficientemente sicure.

Alla luce vennero esposti in tutto 188 gr. d'acido levulinico, riconosciuto prima esente da acidi grassi volatili, in soluzione sterilizzata di 1880 gr. d'acqua. L'esposizione ebbe la durata dei mesi di estate e d'autunno; il liquido si colora un po' in giallo senza produrre gaz.

Per l'elaborazione se ne distillarono a fuoco nudo 3 litri, rimpiazzando man mano l'acqua che passava. Il primo litro venne neutralizzato con carbonato sodico e ridistillato in serie, in modo da concentrare la parte volatile nel minor volume d'acqua possibile. Si ebbero così 15 cc. di liquido, che saggiato anzitutto con acido jodidrico nell'apparecchio di S. Zeisel, dette tracce di joduro d'argento. Pensammo allora di trasformare l'eventuale *alcool metilico* contenuto in queste prime porzioni del distillato, in aldeide formica. Facendone passare i vapori misti ad ossigeno sulla spirale di rame, avemmo un prodotto che dava la reazione rossa col cloridrato di fenilidrazina e cloruro ferrico, che è senza dubbio la più sensibile reazione dell'aldeide formica, ma non la più sicura. Le altre reazioni dettero risultato incerto.

Tutta la parte distillata, cioè il residuo del primo litro e gli altri due, questi naturalmente del pari neutralizzati con carbonato sodico, venne portata a secco. Si ebbero così 30 gr. di prodotto che conteneva però ancora molto acido levulinico. Per toglierlo, il residuo salino venne acidificato con acido solforico e distillato nuovamente, rimettendo a riprese l'acqua che passava. Il liquido distillato, acido, non dava più la reazione del jodoformio ed era però esente di acido levulinico. Venne saturato a caldo con carbonato di calcio e recato a secco; ne risultarono 7 gr. di sale, che ridisciolti in acqua furono sottoposti ad una precipitazione frazionata con nitrato d'argento. Tutte le singole porzioni, cristallizzate dall'acqua bollente, annerirono e furono però bollite fino ad esaurire la riduzione, che può attribuirsi alla presenza di *acido formico*. Queste singole frazioni dettero tutte all'analisi i numeri del sale argenteo dell'*acido propionico*.

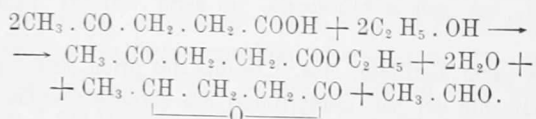
Acido levulinico ed alcool etilico.

Per comparare l'azione dell'acqua a quella dell'alcool etilico, abbiamo fatto la presente esperienza; il risultato è conforme al contegno dei composti

chetonici con gli alcoli, da noi già più volte riscontrato. Una parte dell'acido levulinico si riduce ad acido 4-ossivalerianico, che noi abbiamo ottenuto in forma di lattone, mentre un'altra parte si eterifica; naturalmente accanto al primo si produce pure aldeide acetica.

Alla luce venne esposta per molto tempo una soluzione di 55 gr. d'acido levulinico in 275 cc. d'alcool assoluto. Distillando il liquido, passa assieme all'alcool, l'aldeide acetica, che venne riconosciuta col nitrato d'argento ammoniacale. Il residuo, liberato dall'alcool, non si scioglie completamente nel carbonato sodico; la parte insolubile, che l'etere estrae facilmente, seccata con carbonato potassico anidro distilla fra 203° e 206°. Se ne ebbero 25 gr. Per separare il lattone 4-ossivalerianico dall'etere levulinico, venne bollita con potassa. Distillando l'alcool formatosi e filtrando da qualche materia oleosa, che s'era separata, si ebbe la soluzione alcalina dei due acidi, di cui, come è noto, quello ossidrilico si trasforma facilmente nell'anidride lattonica già per semplice ebollizione con acidi minerali. Approfittando di questa circostanza, abbiamo acidificato e bollito con acido solforico diluito la detta soluzione potassica e l'abbiamo estratta con etere. La soluzione eterea ottenuta, cede al carbonato alcalino l'acido levulinico, ma trattiene il lattone valerianico. Quest'ultimo, seccato con carbonato potassico anidro, distillò intero a 205° e dette all'analisi i numeri voluti per il detto lattone. Gli autori ne danno il punto d'ebollizione a 207-208° (1).

La reazione può essere rappresentata dallo schema:



Naturalmente non possiamo escludere che parte dell'acido ossivalerianico sia stato presente in forma di etere etilico, oltre che in quella di anidride lattonica.

Idrolisi del mentone.

Più che ai composti chetonici a catena aperta noi abbiamo rivolto la nostra attenzione a quelli ciclici e massime a quelli naturali, perchè questi, per più ragioni, dovevano presentare maggiore interesse.

Qui l'idrolisi non doveva condurre ad una vera scissione della molecola ma bensì soltanto all'apertura dell'anello. Così avviene di fatto e noi abbiamo già raccolto in proposito tutta una serie di osservazioni, che man mano pubblicheremo; per oggi ci limitiamo a descrivere i risultati ottenuti col mentone, che fu il primo chetone ciclico da noi studiato.

A più riprese abbiamo esposto alla insolazione dei mesi estivo-autunnali delle soluzioni di mentone nell'alcool acquoso.

(1) Vedi Beilstein, vol. I, pag. 566.

Complessivamente 260 gr. di mentone in 975 cc. d'alcool e 520 cc. d'acqua. In questi rapporti si ottiene un liquido limpido ed omogeneo. Durante l'insolazione l'equilibrio si turba e si separa uno strato oleoso sulla soluzione idro-alcoolica; il prodotto acquista reazione acida ed un odore particolare, che si avverte benissimo accanto a quello del mentone inalterato. L'elaborazione conviene eseguirla nel seguente modo.

Il contenuto dei tubi, diluito con circa l'egual volume d'acqua, venne neutralizzato con carbonato sodico in lieve eccesso, agitando ripetutamente, ed indi posto in un imbuto a robinetto. Si va separando così uno strato oleoso superiore, che contiene, assieme al mentone inalterato, un'aldeide di cui tratteremo più avanti.

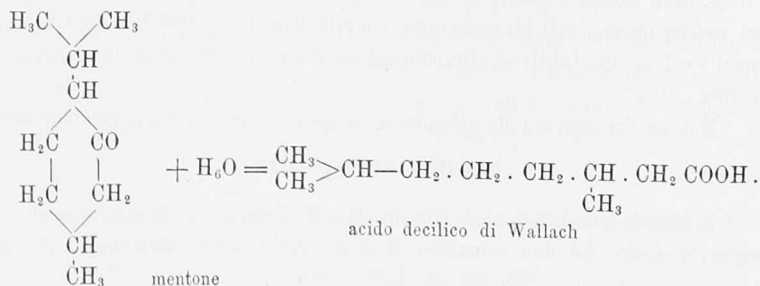
Il liquido sottostante trattiene quantità trascurabili delle materie oleose e può senz'altro distillarsi e concentrarsi allo scopo di ricavare il sale alcalino che contiene disciolto. Dopo distillato l'alcool, la detta soluzione alcalina, liberata per filtrazione da qualche lattigine resinosa, venne portata a secco. Si ebbe così un residuo salino (da 100 gr. di mentone 10,7 gr.), da cui con acido solforico poté essere messo in libertà un acido grasso, che estratto con etere e seccato sul cloruro di calcio, distillò alla pressione ridotta di 17 mm. fra i 149° e 158°. Rettificato a pressione ordinaria si ebbe un prodotto dal punto di ebollizione 249-252°.

L'analisi del suo sale argentario condusse alla formola d'un *acido decilico*.



Consultando in proposito la letteratura, fu facile convincersi che il nostro acido è identico con quello che O. Wallach ottenne dalla mentonossima per fusione con potassa caustica (1). Questo autore dà per il suo prodotto il punto d'ebollizione a 249-251°.

L'idrolisi del mentone si compie però in modo analogo a quella dei chetoni saturi a catena aperta, soltanto che in questo caso non avviene una scissione della molecola, ma, come si disse, una semplice apertura dell'anello. Accettando la formola proposta dal Wallach, questa parte dell'idrolisi può rappresentarsi nel seguente modo:



(1) Liebigs Annalen, vol. 296, pag. 126.

Questa però non è la sola metamorfosi che la luce determina nella soluzione acquosa alcoolica del mentone, ve n'è un'altra contemporanea anche più interessante. Il liquido oleoso succennato, che venne nel modo descritto separato dalla soluzione alcalina dell'acido decilico, non è formato soltanto dal mentone rimasto inalterato, ma contiene un'aldeide che si manifesta già all'odore. Siccome il mentone non si combina tanto facilmente col bisolfito sodico, abbiamo potuto servirci di questo noto reattivo per estrarre l'aldeide.

La parte oleosa del prodotto venne a tale scopo diluita col triplo volume d'etere ed agitata, mediante un agitatore meccanico, con la soluzione satura di bisolfito sodico, liberata dall'accesso di anidride solforosa. Si forma subito un'abbondante precipitato, costituito da squamette bianche d'aspetto sericeo, che venne lavato ripetutamente, per decantazione, con etere. Questo asporta tutto il mentone inalterato. Il composto bisolfitico, impastato ancora colla soluzione satura del reattivo, venne scisso con carbonato potassico a lieve calore ed il liquido risultante estratto con etere. L'estratto eterico, seccato con solfato sodico anidro, dà per svaporamento l'aldeide quasi pura (da 160 gr. di mentone se ne ebbero 11,5 gr.), che distilla fra 193° e 197°. Per togliervi le ultime tracce di mentone, che poteva ancora contenere, l'abbiamo trasformata nuovamente nel composto bisolfitico e questo, dopo essere stato raccolto su tela, seccato su piastra porosa, spremuto fra carta e lavato con etere, dette per trattamento con potassa, un prodotto, che distillava tutto intero a 195°.

L'analisi dimostrò che la sostanza ha la stessa composizione del mentone, la sua formola è del pari



Essa è però un'aldeide; già il suo odore aggradevole, che ricorda quello del citronellale, lo stava ad indicando, la prova decisiva la si ebbe con la bella reazione dell'Angeli. Come è noto, egli ha dimostrato che il mezzo più sicuro di distinguere le aldeidi dai chetoni, consiste nel prepararne i corrispondenti derivati idrossammici mediante la soluzione alcalina del suo acido nitroidrossilammnico o meglio ancora dell'acido benzosolfidrossammico del Piloty. Con questi reattivi le aldeidi, e le aldeidi soltanto, si trasformano nei corrispondenti sali idrossammici, i quali sono riconoscibili ai loro sali rameici verdi ed insolubili ed alla colorazione rosso-violetta che danno col cloruro ferrico.

Nel nostro caso era da attendersi la formazione del seguente composto:



Seguendo le indicazioni di Rimini ⁽¹⁾ e di Velardi ⁽²⁾ abbiamo operato nel seguente modo. Ad una soluzione di 3 gr. della nostra aldeide, di 3,5 gr.

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, 31, II, pag. 86.

⁽²⁾ Ibid, 34, II, pag. 66.

dell'acido di Piloty ⁽¹⁾ in 15 cc. d'alcool, venne aggiunta una soluzione di 4 gr. di potassa in 40 cc. d'alcool. La reazione si compie istantaneamente; si versa nell'acqua, dopo avere scacciato l'alcool a b. m., si toglie quasi completamente l'alcali con acido acetico e si precipita con acetato rameico. L'abbondante precipitato verde, che subito si produce, è il sale rameico dell'acido idrossammico. Esso venne raccolto su filtro, lavato con acqua e con alcool e scomposto a freddo con acido solforico al 20 %; l'acido idrossammico si separa oleoso, ma poi si solidifica; estratto con etere e purificato dal benzolo, dà squamette, bianche, perlacee, che fondono a 108°-109°. L'analisi confermò la supposta composizione.



Il prodotto che si forma accanto all'acido decilico per idrolisi del mentone è, dunque, un'aldeide della stessa composizione.

Il suo punto d'ebollizione è di 195°; essa è otticamente attiva ed il suo potere rotatorio a 10°, per la luce del sodio, misurato in un tubo di un decimetro è

$$\alpha_D = + 9^\circ 40'.$$

Si trattava ora di vedere se la nostra aldeide fosse eventualmente identica col citronellale, di cui ha la composizione. Veramente già l'odore del nostro prodotto, sebbene simile a quello del citronellale, ne differisce alquanto. Inoltre gli autori danno per quest'ultimo il punto d'ebollizione che varia fra i limiti 202° e 208°; Semmler ⁽²⁾ consiglia d'ammettere il punto d'ebollizione 205°-206°. Il potere rotatorio varia assai e non può però esser preso in considerazione. L'acido idrossammico del citronellale è stato descritto dal Velardi ⁽³⁾; egli trova per questo prodotto il punto di fusione 72°-74°. Per giudicare di questi dati con proprio criterio, abbiamo preparato da un campione di citronellale, favoritoci dalla ditta Schimmel e C°, il prodotto puro per mezzo del composto bisolfidico, seguendo le norme indicate dal Tiemann ⁽⁴⁾, ed abbiamo trovato che il citronellale così purificato bolle a 203°-204°; ne abbiamo poi preparato l'acido idrossammico ed abbiamo ottenuto un prodotto, molto più solubile in benzolo del nostro, dal punto di fusione 72°-73°.

Per ultimo abbiamo preparato i semicarbazoni tanto della nostra aldeide che del citronellale. Seguendo le norme ordinarie, abbiamo ottenuto dalla prima un composto che cristallizza dall'etere petrolico in aghi finissimi raggruppati, che riempiono facilmente tutto il liquido. Da un'aldeide meno pura avemmo da principio un prodotto che fondeva a 79°-80°, da quella

⁽¹⁾ Questo reattivo si trova fortunatamente in commercio e può aversi dalla fabbrica dello Schuchardt a Goerlitz.

⁽²⁾ Die aetherischen Oele. Leipzig, 1905, I vol., pag. 589.

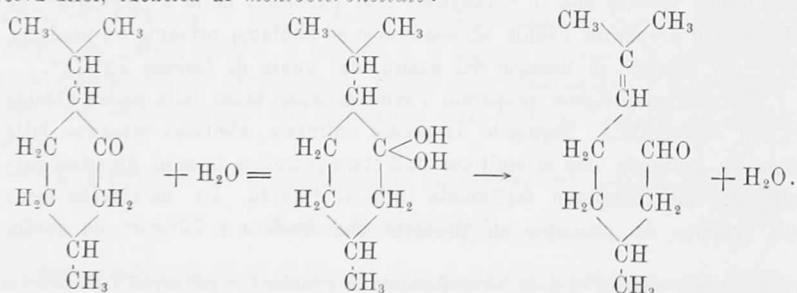
⁽³⁾ Loco citato.

⁽⁴⁾ Berichte, vol. 31, pag. 3306.

bollente a 195° si ottenne invece subito un *semicarbazone* fondente a 88°-89°. Pel semicarbazone del citronellale gli autori danno il punto di fusione 82°,5 (1); ripetendone la preparazione col citronellale puro, abbiamo ottenuto un semicarbazone, che si presenta in piccoli aghetti d'aspetto del tutto diversi da quelli derivanti dalla nostra aldeide, che fondevano a 81°-82°.

Da tutto ciò crediamo si possa concludere che l'aldeide proveniente dal mentone, sia diversa dal citronellale ordinario; Otto Wallach, il celebrato studioso dei terpeni e delle essenze, ebbe dalla mentonossima, un alcool, il mentocitronellolo, da cui per ossidazione ottenne un'aldeide il mentocitronellale, che potrebbe essere identica alla nostra. Questo illustre autore (2) dà per il suo prodotto il punto di ebollizione intorno ai 200° e per il relativo semicarbazone un punto di fusione identico a quello da noi trovato, cioè 89°. In seguito alla nostra preghiera di darcì in proposito qualche indicazione ulteriore o consiglio, egli assai gentilmente ebbe a scriverci che riteneva probabile che i nostri due prodotti fossero identici; ci consigliava poi di preparare l'amide dell'acido corrispondente alla nostra aldeide, per vedere se fosse identica alla amide dell'acido mentonenico da lui preparata (3). Speriamo d'avere in seguito maggior copia di materiale per eseguire queste prove; dall'acido idrossammico su descritto, si può, seguendo le indicazioni dell'Angeli, per semplice idrolisi, ottenere l'acido corrispondente alla aldeide impiegata, senza bisogno di ricorrere all'ossidazione, che, trattandosi di aldeidi non sature, presenta sempre qualche difficoltà. In altri casi, simili a questo, che saranno a suo tempo descritti, questo passaggio è stato da noi effettuato con grande nostro vantaggio.

Volendo ora in base ai risultati conseguiti ammettere un'apertura dell'anello del mentone analoga alla precedente, si potrebbe supporre che la luce determini prima l'addizione e poi successivamente l'eliminazione d'una molecola d'acqua nel seguente modo, e si arriverebbe così ad una probabile formola di costituzione dell'aldeide da noi ottenuta, che potrebbe, con riserva dirsi, identica al *mentocitronellale*:



(1) Vedi Sammler, l. c., pag. 613.

(2) Liebigs Annalen, 296, pagg. 131 e 132.

(3) Liebigs Annalen, vol. 296, pag. 125

Per ultimo vogliamo dire che la soluzione idroalcolica di mentone presentava già dopo breve insolazione (dal 27, XI al 30, I) reazione acida e l'odore particolare indicante un'incipiente idrolisi, mentre la stessa soluzione, conservata all'oscuro per 6 mesi, si mantenne inalterata. Lo stesso risultato negativo ebbesi scaldando la soluzione di mentone in alcool acquoso a 170° per 6 ore.

Non possiamo infine chiudere la presente Nota senza aggiungere, che noi abbiamo in corso di studio assai progredito una larga serie di esperienze su vari chetoni ciclici naturali e di laboratorio; ci hanno dato risultati positivi, sebbene assai svariati, i seguenti composti: il cicloesanone ed i tre metilcicloesanoni isomeri, il diidrocarvone ed il carvone stesso, la canfora ed il fencone; incerto ancora è il contegno del pulegone e del tujone. È nostra intenzione poi, e stiamo allestendo le necessarie esperienze, di studiare inoltre l'idrolisi dell'inosite e di altri composti non chetonici, e di estendere i nostri studi ai chetoni ciclici azotati come ad es. il tropinone ed la triacetoneammina. Anche le reazioni invertite, che le belle ricerche del Bouveault hanno illustrato, non saranno da noi trascurate.

Chimica. — *I quattro binitroderivati della ortobibromobenzina.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Delle quattro binitrobibromobenzine derivanti dalla nitratura dell'ortobromobenzina, previste dalla teoria, due sole erano fin qui conosciute. Lo Schiff (Monatshefte für Chemie, 11, 336) aveva infatti trovato che trattando con una miscela di acido nitrico e solforico la nitrobromobenzina $C_6H_2(Br)BrN(NO_2)$ p. f. 57°,8, si ottiene una miscela di due binitroderivati isomeri, di cui uno in maggior quantità avente la formula di struttura $C_6H.Br.Br.H.(NO_2).(NO_2)$ fondentesi a 115°, l'altro in molto minor copia dalla formula $C_6.H.Br.Br.(NO_2).H.(NO_2)$ fusibile a 71°. Noi abbiamo ripreparate queste binitrobibromobenzine ed entrambe furono ottenute per lenta evaporazione delle rispettive soluzioni nel solfuro di carbonio in cristalli nitidi e ben sviluppati. Lo studio cristallografico fu affidato al prof. Artini e noi ne riportiamo alcuni dati principali (Rend. del Regio Ist. Lombardo di scienze e lettere, serie II, vol. 38, 1905, pp. 846-849):

Binitrobibromobenzina $C_6H.Br.Br.H.NO_2.NO_2$, p. f. 115°. — Sistema trimetrico, classe bipiramidale rombica, $a:b:c = 0,7085:1:0,4961$, forme ossesvate: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [2.1.0] [1.0.2] [0.2.1] [1.1.1] [2.1.1]. I cristalli ottenuti da solfuro di carbonio hanno abito per lo più distintamente bipiramidale per lo sviluppo prevalente di [1.1.1].