

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

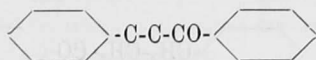
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

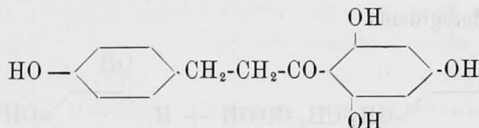
Chimica. — *Sul 2'-4'-diossi-idrocalcone* (1). Nota di G. BARGELLINI e M. MARANTONIO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Molte sostanze che esistono in natura contengono l'aggruppamento



e fra queste le più note e le più importanti sono le sostanze coloranti del gruppo del *flavone*.

Anche la *floretina* che allo stato di glucoside (*florizina*) è contenuta in molte piante, è da riportarsi a questo tipo: dopo che Bougault (2) ebbe caratterizzato l'acido floretico come acido *p*-ossi-idrocinnamico, la formola più probabile per la floretina è quella di un tetra-ossi-idrocalcone:



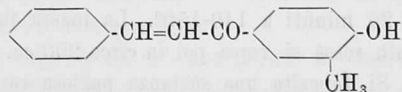
Se però i calconi ed i flavoni sono stati oggetto di numerose ricerche, non si può dire lo stesso degli idrocalconi dei quali pochissimi sono conosciuti e dei quali non si ha una maniera per prepararli direttamente per sintesi.

Noi abbiamo osservato che si possono facilmente ottenere con uno dei metodi generali di preparazione degli ossichetoni aromatici.

È noto che una delle maniere più usate per preparare sinteticamente gli ossi-benzofenoni consiste nella condensazione dell'acido benzoico coi fenoli in presenza di Zn Cl_2 .

Per una via analoga, Weisl (3), Finzi (4) e Blau (5) hanno preparato alcune ossi-desossi-benzoine per condensazione dell'acido fenilacetico coi fenoli in presenza di Zn Cl_2 .

Anche coll'acido cinnamico si è tentato di avere analoghi prodotti di condensazione. Così Neurath (6) condensando l'acido cinnamico coll'*o*-cresolo ottenne un metil-ossi-calcone della formola



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Compt. Rend., 131, pp. 12, 270.

(3) Monatshefte, 26, 977.

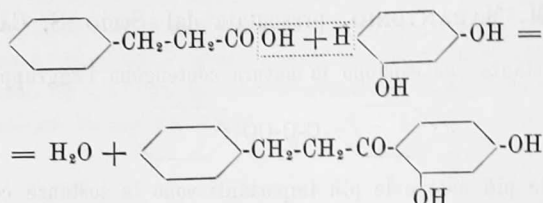
(4) Ibid., 26, 1119.

(5) Ibid., 26, 1149.

(6) Monatshefte, 27, 1145.

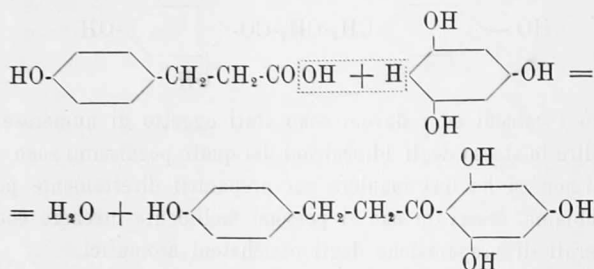
ma non sono state fatte per ora altre ricerche su questa maniera di sintesi dei calconi.

Condensando l'acido idrocinnamico colla resorcina in presenza di $ZnCl_2$



noi abbiamo potuto ottenere un 2'-4'-diossi-idrocalcone del quale in questa Nota descriviamo le proprietà ed alcuni derivati.

Nostro scopo ultimo era veramente quello di aprirci una via per tentar poi di ottenere sinteticamente la foretina, condensando l'acido *p*-ossi-idrocinnamico colla floroglucina



ma alcuni tentativi fatti in questo senso non ci hanno dato per ora buoni risultati. Sembra che per la sua natura speciale, la floroglucina sfugga a questo genere di condensazioni, onde la sintesi della foretina dovrà tentarsi o con altro agente condensante o per una via differente.

PARTE SPERIMENTALE.

2'-4'-diossi-idrocalcone. — Una mescolanza intima di gr. 30 di acido idrocinnamico ⁽¹⁾, gr. 20 di resorcina e gr. 30 di $ZnCl_2$ fuso e polverizzato, fu riscaldata per 15-20 minuti a 140-150°. La massa fusa che era andata diventando sempre più rossa si versa poi in circa 200 cc. di acqua acidulata con acido cloridrico. Si deposita una sostanza pastosa rossa che poco a poco diventa dura e si può polverizzare. La polvere si raccoglie sopra un filtro e si lava con acido cloridrico molto diluito per portar via tutto il $ZnCl_2$ e tutta la resorcina che può essere rimasta inalterata nella reazione.

⁽¹⁾ L'acido idrocinnamico necessario per le nostre ricerche fu preparato riducendo l'acido cinnamico con amalgama di sodio e purificato per distillazione.

Il prodotto così ottenuto si scioglie in una soluzione diluita di NaOH. Facendo passare CO₂ nella soluzione colorata intensamente in rosso e con fluorescenza verde si deposita una sostanza rosea che si raccoglie e si lava con acqua fredda. In soluzione nel Na₂CO₃ resta quindi l'acido idrocinnamico che non aveva preso parte alla reazione. Si ottiene in tal modo il 2'-4'-diossi-idrocalcone privo delle sostanze che avevano servito a prepararlo, ma impuro di una sostanza colorante rossa che non ci siamo occupati di purificare e studiare in modo particolare, ma che probabilmente è una sostanza colorante del tipo delle benzeine.

Si forma tanto più sostanza colorante quanto più si prolunga il riscaldamento e quanto più alta è la temperatura. Le condizioni migliori per avere buona rendita in diossi-idrocalcone sono quelle precedentemente descritte: riscaldando per 15-20 minuti a 140-150° una mescolanza di gr. 30 di acido idrocinnamico, gr. 20 di resorcina e gr. 30 di ZnCl₂ si hanno circa 20 gr. di diossi-idrocalcone.

Per separare questo dalla sostanza colorante, si fa seccare il prodotto precipitato dal CO₂ e si scioglie poi nel benzolo a caldo; la soluzione si fa bollire con carbone animale e si filtra a caldo. Per raffreddamento si deposita il prodotto in aghetti che potremmo avere perfettamente bianchi dopo una cristallizzazione nell'acido acetico diluito. Dopo un'altra simile cristallizzazione, la sostanza raggiunse il punto di fusione costante 88°.

Sottoposta all'analisi, dette i seguenti risultati.

Gr. 0,243 di sostanza dettero gr. 0,6578 di CO₂ e gr. 0,125 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₄ O ₃
C	73,80	74,38
H	5,71	5,78

La sostanza è molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento ben cristallizzata. Anche dal benzolo si può ottenere ben cristallizzata; si ha però una associazione di elementi fibrosi e non dei cristalli ben definiti. Osservati a luce parallela con nikols incrociati si nota che la direzione di estinzione coincide con quella di allungamento.

La soluzione acquosa dà con una goccia di cloruro ferrico una colorazione giallastra. Nell'H₂SO₄ conc. si discioglie con colorazione giallastra. Negli idrati alcalini si discioglie facilmente dando soluzioni colorate in giallo chiaro.

Cercammo di preparare un *acetilderivato* di questo diossi-idrocalcone, facendolo bollire con anidride acetica e acetato sodico. Ottenemmo però una sostanza resinosa giallo-chiara che non potremmo purificare e analizzare.

Migliori risultati avemmo invece nella preparazione degli eteri metilici.

Ad una soluzione di gr. 5 di diossi-idrocalcone in cc. 15 di Na OH al 15 % aggiunsemmo gr. 5 di solfato dimetilico e agitammo continuamente per circa mezz'ora. Si depositò una sostanza solida di colore bianco sporco, mentre il liquido restò colorato in rosso.

Etere monometilico. — Aggiungendo H_2SO_4 diluito al liquido rosso (dal quale per filtrazione era stato separato il prodotto insolubile) si depositò una sostanza oleosa scura che fu estratta con etere. Saporato l'etere, il residuo fu disciolto a caldo nel benzolo e fu fatto bollire poi lungamente con carbone animale. Dalla soluzione filtrata, per aggiunta di ligroina, si depositano aghetti bianchi che presentano il punto di fusione $74-75^\circ$ che si mantiene costante anche dopo una cristallizzazione nell'acqua bollente. La sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,308 di sostanza dettero gr. 0,8433 di CO_2 e gr. 0,1807 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$
C	74,67	75,00
H	6,51	6,25

La sostanza è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico: si scioglie negli idrati alcalini.

Etere dimetilico. — La sostanza solida che si era depositata nel trattamento con solfato dimetilico e che era stata separata per filtrazione, fu fatta cristallizzare nell'acido acetico diluito caldo: per raffreddamento si deposita in aghi lunghi anche due o tre centimetri.

Fatta cristallizzare di nuovo, raggiunse il punto di fusione costante $103-104^\circ$.

Seccata nel vuoto sull'acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati: Gr. 0,2166 di sostanza dettero gr. 0,5996 di CO_2 e gr. 0,1326 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{18}O_2$
C	75,49	75,55
H	6,80	6,66

La sostanza è solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nel benzolo dalla cui soluzione viene precipitata per aggiunta di ligroina. È quasi insolubile nell'acqua anche a caldo. È insolubile negli idrati alcalini.

Ossima. — Gr. 4 di diossi-idrocalcone furono disciolti in cc. 100 di alcool: a questa soluzione si aggiunse poi una soluzione di gr. 1,30 di cloridrato di idrossilammia e gr. 1,00 di Na_2CO_3 in 20 cc. di acqua e si

riscaldò per circa due ore a b. m. a ricadere. Al liquido diventato giallognolo, si aggiunse poi altro cloridrato di idrossilamina (gr. 0,65) e altro Na_2CO_3 (gr. 0,50) e si scaldò per altre due ore. Dopo aver svaporato poi a b. m. tutto il solvente, restò come residuo una sostanza solida di colore bianco sporco che fu raccolta su filtro lavandola bene con acqua.

La sostanza così ottenuta fu seccata e poi cristallizzata più volte dal benzolo. Si ebbe così una polvere cristallina bianca fusibile a 171-172°.

Seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2762 di sostanza dettero gr. 0,7110 di CO_2 e gr. 0,1414 di H_2O .

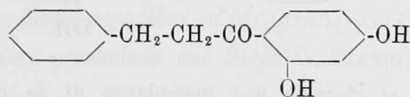
Gr. 0,2572 di sostanza dettero cc. 12 di N misurati a 20° e 760,5 mm.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$
C	70,10	70,04
H	5,68	5,83
N	5,32	5,44

La sostanza si scioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento. Molto più facilmente si scioglie nell'alcool, nell'acido acetico e nel cloroformio.

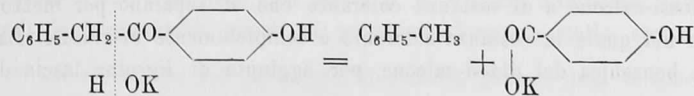
Mentre colla preparazione degli eteri viene dunque dimostrata la natura fenica del prodotto di condensazione dell'acido idrocinnamico colla resorcina, la preparazione dell'ossima mette fuor di dubbio la sua natura chetonica, onde si può a questo prodotto attribuire la formula



ammettendo che la condensazione avvenga in posizione orto ad uno degli ossidrilici della resorcina e in posizione para all'altro, come avviene in molti casi analoghi.

Volemmo cercare però di dimostrare direttamente che il radicale dell'acido idrocinnamico sta in posizione orto-para agli ossidrilici. A questo scopo riscaldammo il nostro diossi-idrocalcone con una soluzione concentratissima di KOH.

In condizioni simili, dalla p-ossi-desossibenzoina (ottenuta per condensazione dell'acido fenilacetico col fenolo) Weisl⁽¹⁾ ottenne toluene ed acido p-ossibenzoico



(¹) Loc. cit.

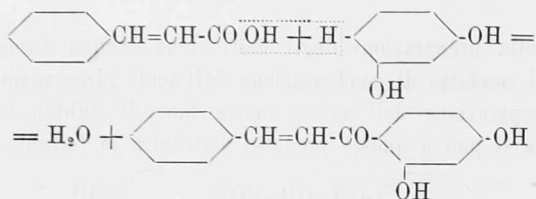
dimostrando così che la condensazione avviene in posizione para all'OH del fenolo.

Riscaldando per molte ore a ricadere il nostro diossi-idrocalcone con KOH al 70 %, ottenemmo però sempre la sostanza inalterata. Sembra che i diossi-chetoni derivati dalla resorcina siano molto più resistenti all'azione della potassa.

Anche Finzi ⁽¹⁾ cercò di decomporre in modo analogo la sua 2'-4'-diossi-desossibenzoina, ma anche scaldandola per tre ore a 180° in tubi chiusi, riottenne sempre la sostanza inalterata.

Nel caso del diossi-idrocalcone ci si sarebbe potuti anche aspettare che per azione della potassa, avvenisse una scissione analoga a quella che, nel caso della floretina, dà acido p-ossi-idrocinnamico e flogroglucina, ma, come abbiamo detto sopra, il nostro diossi-idrocalcone rimane inalterato.

Per via analoga a quella con cui abbiamo preparato il 2'-4'-diossi-idrocalcone abbiamo potuto ottenere anche il corrispondente 2'-4'-diossi-calcone condensando l'acido cinnamico colla resorcina



A questo scopo si riscalda una mescolanza di ac. cinnamico (gr. 30) resorcina (gr. 20) e ZnCl₂ (gr. 20). La massa diviene rossa. Non bisogna protrarre il riscaldamento per più di 5-10 minuti e non si deve oltrepassare la temperatura di 140-150°: altrimenti si forma in prevalenza una sostanza colorante rossa analoga a quella che si ha condensando l'acido idro-cinnamico con la resorcina.

Il prodotto della reazione si versa nell'acqua acidulata con HCl. Si deposita allora una sostanza pastosa rossa che a poco a poco diventa dura e friabile. Si polverizza, si filtra, si lava e infine si scioglie in una soluzione di KOH.

Facendo passare una corrente di CO₂ si deposita una mescolanza di 2'-4'-diossi-calcone e di sostanza colorante che si separano per mezzo del benzolo nel quale la sostanza colorante è completamente insolubile. La soluzione benzenica del diossi-calcone, per aggiunta di ligroina lascia depo-

⁽¹⁾ Loc. cit.

sitare una polvere cristallina bianco-giallognola che, cristallizzata di nuovo nell'acqua bollente si ha in aghetti fusibili a 175°.

La rendita è piccola.

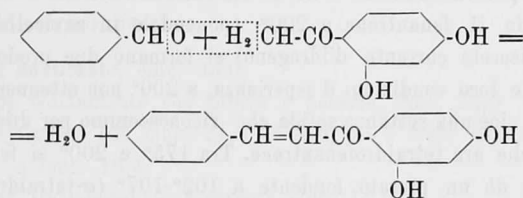
La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1518 di sostanza diedero gr. 0,4192 di CO₂ e gr. 0,0671 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₂ O ₂
C	75,31	75,00
H	4,91	5,00

Questo 2'-4'-diossi-calcone non si è mai potuto ottenere col metodo generale di preparazione dei calconi, condensando cioè la benzaldeide col resacetofenone



Sono noti invece alcuni dei suoi eteri che Kostanecki ha preparati condensando la benzaldeide cogli eteri metilici od etilici del resacetofenone.

Chimica. — *Sugli equilibri d'idrogenazione* (1). Nota di M. PADOA e U. FABRIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (2) furono esposte le esperienze fatte per ricercare la natura degli equilibri fra idrocarburi e relativi derivati idrogenati, in presenza del nickel a varie temperature.

Nelle ulteriori esperienze che formano oggetto di questa Nota, ci siamo occupati principalmente di esaminare il comportamento di quegli idrocarburi che possono venire idrogenati gradualmente, variando in modo opportuno la temperatura: è noto che per varie sostanze, che possono dare più di un prodotto d'idrogenazione, quanto più bassa è la temperatura alla quale si fa l'idrogenazione e tanto maggiore è la quantità di idrogeno fissato nella molecola. In questi casi si poteva pensare che il processo fosse completamente invertibile e che cioè, dopo aver fissato 2, 4, 6 atomi d'idrogeno, innalzando a gradi la temperatura, questi si potessero eliminare nello stesso ordine.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti 1908, I, 111.