

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

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

La rendita è piccola.

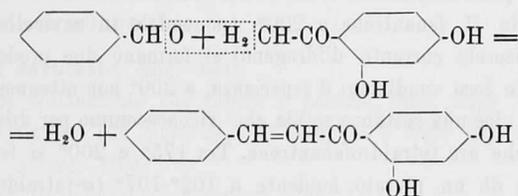
La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

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.

Senonchè l'esperienza ha dimostrato che questa eliminazione graduale non si può effettuare quasi mai.

Abbiamo poi fatto una ricerca sommaria riguardante la influenza della pressione sugli equilibri, specialmente in quei casi in cui è possibile la idrogenazione graduale.

Fenantrene. Uno studio sistematico dei prodotti di riduzione di questo idrocarburo venne fatto recentemente da Schmidt e Mezger ⁽¹⁾. Questi autori, idrogenando il fenantrene col metodo di Sabatier e Sendereus, ottennero soltanto il diidrofenantrene. Poi prepararono, con acido iodidrico e fosforo, una serie di prodotti maggiormente idrogenati, fino al dodecaidrofenantrene. Noi sperimentammo nel senso già detto su alcuni termini della serie.

Ma prima di tutto abbiamo voluto riconoscere se proprio il metodo catalitico non poteva condurre oltre al diidrofenantrene. Intanto verificammo che idrogenando il fenantrene a 200° (ponendolo in navicella e facendovi passare una discreta corrente d'idrogeno) si formano due prodotti (Schmidt e Mezger, nelle loro condizioni d'esperienza, a 200° non ottennero che diidrofenantrene); e cioè una sostanza solida che riconoscemmo per diidrofenantrene e un liquido che era tetraidrofenantrene. Tra 175° e 200° si forma soltanto un liquido che dà un picrato fondente a 102°-107° (α -tetraidrofenantrene). A 175° si forma pure un liquido che non dà picrato e bolle quasi tutto a 270-75° (dodecaidrofenantrene); a 150° si ottiene pure un liquido che non dà picrato, ma in quantità così esigua da non poterlo identificare (a questa temperatura la volatilità del fenantrene è assai piccola).

Si vede dunque che anche sul fenantrene l'attività idrogenante del nickel si manifesta completamente, come finora per tutti gli altri idrocarburi che vennero ridotti con questo metodo.

Ciò posto, abbiamo esaminato come procedeva il fenomeno inverso, la disidrogenazione in presenza di nickel.

Preparammo il tetraidrofenantrene, secondo le indicazioni di Schmidt e Mezger, riducendo il fenantrene con sodio e alcool amilico; poi riducemmo il fenantrene con acido iodidrico e fosforo e preparammo così l'esa- e il dodecaidrofenantrene.

Poichè quest'ultimo si forma, secondo le nostre esperienze, a 175° idrogenando il fenantrene, mentre che a 200° si formano idrocarburi assai meno idrogenati, si poteva aspettare che il dodecaidrofenantrene perdesse a 200° gran parte dei 12 idrogeni. Invece l'eliminazione ha luogo soltanto verso i 220°; raccogliemmo il gas che si svolgeva e ne eseguimmo l'analisi, secondo il procedimento indicato nella Nota precedente:

Gas analizzato, cmc. 20,4.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,4

⁽¹⁾ Berichte XL, 4240.

Addizionato con cmc. 22,6 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 17,6.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 15,9.

Si vede che una parte dell'idrogeno attacca l'idrocarburo per dare idrocarburi gassosi; questo fatto è notevole perchè avviene ad una temperatura relativamente bassa.

La massima parte del dodecaidrofenantrene fenantrene fornì, eliminato l'idrogeno, idrocarburi liquidi; ma le ultime porzioni, che soggiornarono maggior tempo sul nickel, erano solide: ciò che dimostra che il processo di disidrogenazione segue, alla temperatura indicata, lentamente ma completamente.

L'esaidrofenantrene in presenza del nickel a 220° sviluppa anch'esso idrogeno e idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 23,0.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6

Addizionato con cmc. 24,3 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 16,4.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 11,6.

Si ottiene così un idrocarburo liquido che non dà picrato: poichè il solo prodotto di- o tetraidrogenato del fenantrene che non dà picrato: è il β -tetraidrofenantrene, così bisogna ammettere che si tratti appunto di questo.

Il tetraidrofenantrene non dà sviluppo d'idrogeno che a cominciare dai 280°; in queste condizioni ottenemmo un gas che l'analisi dimostrò essere idrogeno puro:

Gas analizzato, cmc. 22,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6.

Addizionato con cmc. 21,6 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 13,2.

Dopo trattamento con potassa rimase a cmc. 13,2.

Si forma poi un idrocarburo solido che, dal punto di fusione del picrato (142-43°), riconoscemmo per fenantrene. L'eliminazione dei quattro idrogeni avviene dunque, in queste condizioni, in una sol volta e senza intaccare il carbonio del nucleo.

Dopo queste esperienze, eseguite in tubo aperto, ne facemmo altre col dodecaidro- e col tetraidrofenantrene in ambiente chiuso. Col dispositivo indicato altrove⁽¹⁾ ponemmo in tubo chiuso gli idrocarburi in presenza del nickel e riscaldammo per parecchie ore. In tal modo, avendo calcolata pre-

(1) M. Padoa, questi Rendiconti 1907, I, 818.

ventivamente la quantità d'idrogeno che avrebbe potuto svilupparsi se il tubo fosse stato aperto, potevamo avere un'idea, dal volume gassoso effettivamente sviluppato, della influenza della pressione nel far retrocedere la reazione. Analizzammo poi i gas sviluppati per conoscere se la formazione di idrocarburi gassosi fosse di uguale o diversa entità rispetto a quella avuta in tubo aperto.

Un grammo di dodecaidrofenantrene in tubo chiuso a 250° per 12 ore diede circa 200 cmc. di gas (nell'aprire i tubi, per quante precauzioni si usino, non si riesce sempre a far sì che non ne sfugga qualche piccola porzione); se il tubo fosse stato aperto si sarebbero svolti circa cmc. 1400 di gas. Dallo sviluppo ottenuto si deduce che nel tubo caldo esisteva una pressione di circa 5 atmosfere.

Analisi del gas:

Gas analizzato, cmc. 19,5.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,5.

Addizionato con cmc. 42,1 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 34,4.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 32,8.

Il tubo conteneva poi del fenantrene che riconoscemmo dal picrato (p. f. 142-143°).

Gr. 1,8 di tetraidrofenantrene riscaldati in tubo chiuso a 330° in presenza di nickel per ore 9 1/2, diedero circa cmc. 100 di gas; se l'idrocarburo avesse perduto completamente 4 idrogeni, si dovevano svolgere circa cmc. 500 di gas. L'analisi dimostra trattarsi di puro idrogeno:

Gas analizzato, cmc. 22,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6

Addizionato con cmc. 28,8 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 23,5.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 23,5.

Nel tubo rimase un idrocarburo solido di cui il picrato, giallo-aranciato, cristallizzato più volte, fondeva a 135-137°. Si trattava dunque del diidrofenantrene; la formazione di questo idrocarburo sta in accordo col minore sviluppo gassoso ottenuto rispetto al teorico, e dimostra che la pressione può in questo caso far retrocedere la disidrogenazione, poichè, come s'è visto, in tubo aperto si ha senz'altro del fenantrene. Si rileva poi che i soli derivati idrogenati del fenantrene che non vengano intaccati dal nickel sono il tetra- e il diidrofenantrene.

Naftalina. Nella Nota precedente si sono esposti i risultati delle esperienze fatte con la naftalina e la tetraidronaftalina. Ora ci occuperemo del comportamento della decaidronaftalina in tubo aperto e in tubo chiuso, e della tetraidronaftalina in tubo chiuso.

La decaidronaftalina venne preparata idrogenando a 150° la tetraidro⁽¹⁾; è noto che a 200° quest'ultima si forma dalla naftalina: perciò doveva aspettarsi che a 200° la decaidronaftalina perdesse idrogeno. Ma ciò non avviene: la disidrogenazione si inizia soltanto a 250° e allora lo sviluppo gassoso è notevole; all'uscita del tubo si condensa naftalina.

L'analisi del gas dimostra la formazione di idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cm. 19,8

Addizionato con cmc. 31,2 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 26,0.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 24,0.

In tubo chiuso a 250° da gr. 1,38 di decaidronaftalina si svolsero dopo 10 ore di riscaldamento soltanto circa cmc. 30 di gas, mentre che per formare naftalina si dovevano svolgere circa cmc. 1200 e per formare tetraidronaftalina cmc. 700 circa d'idrogeno. In questo caso, data la pressione assai piccola (circa 2 atmosfere), che doveva esistere nel tubo caldo, si rileva la grande influenza della pressione nell'ostacolare l'eliminazione d'idrogeno. L'analisi del gas sviluppato dimostra la formazione di idrocarburi gassosi.

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,6.

Addizionato con cmc. 33,0 di ossigeno e fatto esplodere divenne cmc. 34,2.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 32,8.

In un'altra esperienza in tubo chiuso, riscaldando a 300°, si ebbe uno sviluppo gassoso assai maggiore (circa $\frac{1}{2}$ litro); l'analisi del gas dimostrò un maggior contenuto di idrocarburi gassosi, rispetto all'esperienza precedente. Nel tubo si riscontrò la presenza di naftalina.

Da gr. 1,32 di tetraidronaftalina riscaldata in tubo chiuso in presenza di nickel per 8 ore a 250°, si svolsero circa cmc. 60 di gas, mentre che una completa eliminazione di 4 idrogeni avrebbe dato cmc. 470 circa; anche qui è dunque manifesta la notevole azione della pressione. L'analisi del gas fa vedere che, contrariamente a quanto avviene in tubo aperto, si formano idrocarburi gassosi e probabilmente anche benzolo od omologhi:

Gas analizzato, cmc. 18,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 17,6.

Addizionato con cmc. 45,3 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 46,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 43,9.

(¹) Leroux, Comptes-Rendus, CXXXIX (1904), 672.

Decaidrofluorene. Il fluorene si può ridurre secondo le esperienze di Schmidt e Mezger⁽¹⁾ con vari metodi, compreso quello catalitico⁽²⁾, fino a decaidrofluorene e non più oltre. Secondo L. Spiegel⁽³⁾ si può ottenere il dodecaidrofluorene.

Noi abbiamo preparato il decaidruro riducendo il fluorene con acido iodidrico e fosforo, nel modo indicato dai due primi autori. Questo idrocarburo, in presenza del nickel a 250°, in tubo aperto, dà uno sviluppo gassoso assai lento.

A 300° si sviluppa discretamente un gas che è quasi tutto idrogeno:

Gas analizzato, cmc. 20,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,6.

Addizionato con cmc. 32,8 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 27,6.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 26,2.

In tubo chiuso per 7 ore a 300° diede un forte sviluppo gassoso. Circa 1 gr. dell'idrocarburo sviluppò 400 cmc. circa (calcolato 700 circa); da ciò si deduce che verso la fine del riscaldamento si aveva nel tubo una pressione di circa 9 atmosfere.

L'analisi del gas dimostra che sotto pressione si ha una maggiore produzione di idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,7.

Addizionato con cmc. 33,5 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 22,0.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 13,6.

Ammesso che vi fosse soltanto metano, dalle cifre suesposte, si calcola che la miscela analizzata conteneva metano ed idrogeno quasi in parti eguali.

Tetraidrobensolo. Lo preparammo ossidando il cicloesano con acido ossalico; bolliva a 83°. Abbiamo voluto esaminare il comportamento di questo idrocarburo per confrontarlo col cicloesano e vedere l'influenza del grado di idrogenazione sulla scomposizione.

In tubo aperto a 250° si ha un abbondante sviluppo gassoso:

Gas analizzato, cmc. 21,4.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,8.

Addizionato con cmc. 36,6 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 38,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 37,5.

(1) Berichte, XL, 4566.

(2) L'idrogenazione ha luogo a 150°.

(3) Berichte, XLI, 884.

Si rileva che pel tetraidrobenzolo l'attacco è assai minore che pel cicloesano e omologhi (¹).

Ben diverso è il comportamento del primo in tubo chiuso; da un grammo di tetraidrobenzolo riscaldato per 10 ore a 250°, non ottenemmo che 20 cmc. circa di gas, mentre che avrebbe potuto svolgersi più di mezzo litro di idrogeno: è dunque assai notevole in questo caso l'influenza della pressione. Riscaldando per 10 ore a 275°, si ebbero da gr. 1 dell'idrocarburo circa cmc. 200 di gas; l'analisi dimostra che la miscela gassosa era prevalentemente costituita da metano:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,2.

Addizionato con cmc. 42,2 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 33,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 22,2.

In quest'ultima esperienza non si può evidentemente parlare di influenza della pressione; infatti, ogni quantità d'idrogeno sviluppato (che costituirebbe una pressione *utile* per far retrocedere la disidrogenazione) attacca immediatamente il tetraidrobenzolo, trasformandolo in metano; in tal modo si rende possibile una nuova eliminazione di idrogeno, e prolungando sufficientemente il riscaldamento, la distruzione dell'idrocarburo ciclico sarebbe completa.

Da tutte queste esperienze e da quelle esposte nella Nota precedente, si rileva:

1. Che gli idrocarburi mono- e polinucleari idrogenati, nella disidrogenazione per azione del nickel vengono più o meno intaccati con formazione di idrocarburi gassosi. Se un idrocarburo dà parecchi prodotti idrogenati, sono maggiormente attaccati quelli a maggior contenuto d'idrogeno.

Così il cicloesano è più attaccato del tetraidrobenzolo. Degli idrocarburi da noi presi in esame, i soli non intaccati sono il tetra- e il diidrofenantrene, anche sotto pressione, e la tetraidronaftalina, a pressione ordinaria.

2. La pressione ha un'influenza sull'azione distruttiva del nickel; in parecchi casi, per le pressioni raggiunte nelle nostre esperienze (non oltre le 10 atmosfere), questa influenza è nel senso di un maggiore attacco. Nel caso della tetraidronaftalina, si ha a pressione ordinaria eliminazione di puro idrogeno; ad una pressione di circa 3 atmosfere si ha formazione di idrocarburi gassosi.

3. Quando un idrocarburo dà parecchi prodotti idrogenati ed ogni termine può essere ottenuto idrogenando ad una data temperatura, se si fa agire il nickel sull'idrocarburo idrogenato al massimo, a temperature man-

(¹) Sabatier e Sanderous, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation*, ecc. pag. 139.

mano crescenti, non si può in generale ottenere una eliminazione graduale dell'idrogeno; quasi sempre l'eliminazione comincia a temperatura molto più elevata di quella alla quale avveniva il fenomeno inverso ed è allora completa, fino a rigenerare l'idrocarburo meno idrogenato.

Tutto ciò vale per le esperienze fatte a pressione ordinaria.

Questo comportamento mette in chiaro che l'idrogenazione ed il fenomeno inverso sono due processi distinti; nella maggior parte dei casi il nickel può provarli ambedue: ma vi sono sostanze su cui questo catalizzatore opera in un solo senso, come vi sono altri catalizzatori che sono capaci soltanto di disidrogenare.

Se però si aumenta la pressione, i due limiti di temperatura (massima temperatura alla quale è possibile l'idrogenazione, e minima temperatura alla quale può aver luogo il processo inverso) si vanno avvicinando. Infatti sotto pressione si può idrogenare a temperature alle quali ciò non è possibile a pressione ordinaria ⁽¹⁾. Facendo esperienze in tubi chiusi ci risultò in parecchi casi che la disidrogenazione va incompletamente; si vede dunque che sotto pressione i due processi inversi possono aver luogo contemporaneamente, ed in tal caso il fenomeno assume l'aspetto di un equilibrio.

Se poi sui fattori di questo equilibrio abbiano influenza, oltre che la temperatura e la pressione e le concentrazioni dei componenti, anche la natura del catalizzatore, non si può dire *a priori*.

Se, anche variando il metallo, per ogni temperatura si avranno, a parità delle altre condizioni, i medesimi rapporti fra il corpo idrogenato, quello non idrogenato e l'idrogeno libero, il sistema potrà essere studiato come un equilibrio omogeneo. In questo senso ci proponiamo di proseguire la nostra ricerca.

Chimica fisiologica. — *Sul comportamento del fenilglicosazone nell'organismo* ⁽²⁾. Nota preliminare del dott. LUCIANO PIGORINI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Per quanto mi è noto finora dei molti composti che gli zuccheri in generale e il glicosio in particolare formano con svariatissime sostanze organiche, a parte gli alcaloidi naturali, furono studiati e illustrati dal punto di vista del comportamento nell'organismo animale la glicosammina e il cloralosio col suo isomero il paracloralosio.

Della glicosammina: $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CHO}$, s'occuparono

⁽¹⁾ Così il benzolo si idrogena a pressione ordinaria a 200° e non più (Sabatier e Senderens), mentre che a forte pressione può essere idrogenato a 250° (Ipatiew).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Fisiologica della R. Università di Roma.