

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce solare.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

La luce è uno dei più energici agenti chimici, molte reazioni provoca, altre accelera. Parecchi composti organici per l'azione della luce sono trasformati in isomeri, altri sono polimerizzati, altri subiscono mutamenti di colore che spariscono nell'oscurità (fototropia). Le sostanze organiche reagiscono fra loro sotto l'azione della luce, dando luogo a trasformazioni varie ed anche a fatti di vera sintesi. Fra le prime talune ossidazioni e le riduzioni sono state studiate con cura, e Klinger da un lato e Ciamician e Silber dall'altro hanno mostrato che gli alcoli cedendo parte del loro idrogeno trasformano i chinoni in idrochinoni, i chetoni in pinaconi. Fra i casi, non molto numerosi, di sintesi, dovute all'azione della luce, è interessante la formazione dell'indaco dal benzilidenortonitroacetofenone osservata sin dal 1895 da Engler e Dorant.

Da più tempo ho intrapreso una serie di ricerche su questo argomento; in questa Nota accennerò soltanto e per sommi capi ai risultati ottenuti, in collaborazione al dott. Chieffi, nello studio dell'azione degli idrocarburi sui chetoni e le aldeidi.

I. Il benzofenone sciolto in amilene (trimetiletilene) ed esposto all'azione dei raggi solari lascia deporre dopo alcuni giorni dei magnifici e grossi cristalli di un prodotto d'addizione, che purificato per una semplice cristallizzazione dall'alcool, si fonde a 109°. Questo composto per ossidazione rigenera il benzofenone. Esso può però trasformarsi in un idrocarburo a 18 at. di carbonio, onde è provato che è un prodotto in cui la catena amilica si è unita al carbonio del carbonile, mentre l'ossigeno si è messo a cavallo.

L'acetofenone dà un composto analogo che è un liquido bollente a 235-237°.

L'aldeide benzoica si addiziona anch'essa all'amilene dando un composto della composizione dell'amilbenzochetone, ma diverso. Questo composto bolle a 229-231° ed ha senza dubbio una costituzione simile a quella del composto ottenuto dal benzofenone.

II. Gli idrocarburi alifatici (ottano, decano) reagiscono alla luce col benzofenone trasformandolo in benzopinacone, e riducendosi in idrocarburi non saturi, i quali si combinano alla loro volta ad un'altra parte del benzofenone, per dare dei composti della natura di quelli ottenuti con l'amilene. Questi composti sono, secondo i casi, dei corpi solidi o dei liquidi densi, o delle sostanze dotate dei caratteri fisici delle vere resine. Di parecchi di questi composti abbiamo fatto l'analisi e la determinazione del peso mole-

colare e tutti corrispondono al prodotto di addizione di una molecola di benzofenone e di una dell'idrocarburo non saturo.

I prodotti di addizione così ottenuti, e quelli con l'amilene, se scaldati in tubi chiusi ad alta temperatura, si scindono in benzofenone e nell'idrocarburo non saturo corrispondente.

III. La benzina non reagisce alla luce col benzofenone. Gli omologhi della benzina danno delle reazioni complesse. Con tutti si forma benzopinacone.

Col toluene si ottiene una resina, ed un composto cristallizzato che sembra un alcool terziario.

Col *p*-xilene si ottiene un dixilile ed inoltre una resina di composizione determinata.

Con l'etilbenzina il prodotto principale è una sostanza molto ben cristallizzata fus. a 88-89°, che ha la composizione di un prodotto di addizione e che sembra un alcool terziario. Si forma pure una resina che è probabilmente il prodotto di addizione del benzofenone con la vinilbenzina, ed un idrocarburo fus. a 124-126° che si ottiene anche dalla dissociazione del prodotto fus. a 88-89°.

Con la propilbenzina si hanno prodotti analoghi a quelli forniti dalla etilbenzina.

Col cimene si forma una resina che ha la composizione ed il p. m. corrispondente alla formola $C_{13}H_{10}O \cdot C_{10}H_{12}$.

IV. Un comportamento analogo agli idrocarburi hanno talune sostanze ossigenate, quali gli ossidi dei radicali alcoolici, gli eteri, ecc. ecc. E così abbiamo preparato e studiato le sostanze che si formano dall'etere acetico, dall'ossido e dal formiato di amile, dall'acetato di benzile, dall'ansol, dagli eteri della resorcina, dall'etere tartarico ecc. ecc. ottenendo dei composti sintetici assai importanti.

I risultati di queste esperienze aprono larga via alla sintesi dei composti organici per mezzo della luce solare. L'addizione degli idrocarburi a doppio legame ai composti carbonilici, la facilità con la quale gl'idrocarburi grassi cedono l'idrogeno, la trasformazione degli idrocarburi aromatici e di altre sostanze che sono state accennate, sono dei fatti non privi d'interesse. La produzione di sostanze tanto simili alle resine, di costituzione molecolare semplice e nettamente determinata, getta nuova e feconda luce sulla natura e formazione di questo importante gruppo di sostanze di origine vegetale, e già qualche risultato abbiamo ottenuto in questa via, e principalmente abbiamo constatato che le resine non hanno molecole complesse, come si supponeva.