

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

Nella presente Nota descriviamo alcuni prodotti di condensazione che abbiamo avuto occasione di preparare in questi ultimi anni; essendo stati occupati da altre ricerche, questi studi non furono proseguiti in modo sistematico.

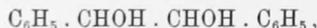
*Benzaldeide.*

Già nella nostra V. Nota <sup>(1)</sup> abbiamo descritto il contegno dell'aldeide benzoica alla luce e detto come per prolungata insolazione questo corpo si trasformi in una resina della stessa composizione. Più tardi Mascarelli <sup>(2)</sup> studiando il contegno della benzaldeide in presenza dell'iodilbenzolo osservò che assieme ad altri prodotti si forma un trimero cristallino  $(C_6H_7O)_3$ , dal punto di fusione  $250^\circ$ .

Noi abbiamo ripreso le nostre vecchie esperienze allo scopo di vedere se questo trimero si formasse anche senza l'intervento di composti iodurati ed inoltre per studiare più particolarmente la resina, che è il prodotto principale della reazione. Vennero lasciati esposti alla luce 100 gr. di benzaldeide dal 19, V, 1905 al 30, X, 1907, cioè assai più del tempo necessario perchè la resinificazione sia quasi completa. Nel tubo la massa rosso bruna e trasparente era pressochè solida ed in essa si trovavano incluse alcune gocce d'acqua. Il prodotto venne trattato con etere, che a poco a poco scioglie la resina; restano indietro piccole quantità di cristalli bianchi (0,8 gr.) che vennero raccolti sul filtro, lavati con etere e purificati dall'acido acetico glaciale. Fondevano a  $245-246^\circ$  e si dimostrarono identici al *trimero* suaccennato scoperto da Mascarelli.

La soluzione eterea, liberata del solvente, dà un residuo resinoso, che venne distillato col vapore acqueo; passano piccole quantità di un olio (circa 12 gr.) che raccolto e distillato a sua volta, bolliva fra  $177$  e  $200^\circ$  ed era formato prevalentemente da aldeide benzoica. Nel liquido acquoso che resta indietro, si separano col raffreddamento dei cristalli, mentre la resina si deposita in fondo al pallone formando un grosso bottone giallo.

I cristalli bianchi sono costituiti in parte da acido benzoico, in parte dall'idrobenzoino (p. f.  $136^\circ$ ). A proposito della formazione di quest'ultimo,



vogliamo aggiungere che noi da principio la attribuimmo alla presenza di piccole tracce d'acqua, che avrebbe potuto esercitare sulla benzaldeide, per

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti V, vol. 12, I, pag. 235.

<sup>(2)</sup> Ibid., vol. 15, II, pag. 376.

influenza della luce, un'azione contemporaneamente ossidante e riducente, dando origine agli idrobenzoini e ad acido benzoico. Ma esperienze eseguite colla aldeide benzoica in modo da evitare più perfettamente che ci fu possibile la presenza di umidità, ci dettero, dopo una insolazione dal 21, XII 1907 al 17, I, 1908, i medesimi risultati.

La resina venne bollita ripetutamente con acqua per liberarla dalle sostanze cristalline ora menzionate. Il prodotto aveva l'aspetto già descritto altre volte e pesava 82,5 gr. Per purificarlo venne sciolto in etere, la soluzione dibattuta con carbonato sodico e dopo essere stata lavata e poi seccata con cloruro di calcio, precipitata con etere petrolico. Si ottiene un'abbondante separazione amorfa, lievemente colorata in giallo, che servì direttamente per le ulteriori esperienze.

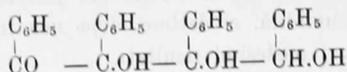
Nelle nostre precedenti ricerche abbiamo trovato che questa resina, che ha la stessa composizione dell'aldeide da cui proviene, dà in benzolo un peso molecolare corrispondente ad un polimero assai elevato di circa  $9C_7H_6O$ ; appariva però necessario determinare il peso molecolare in un altro solvente per vedere se tale risultato non fosse determinato in parte dal potere associante del benzolo. A tale scopo una parte della resina venne ulteriormente purificata, precipitandola più volte dalla soluzione benzolica con etere petrolico (p. eb. 40-70°) ed in fine dall'etere anidro. Il prodotto, seccato a 100°, è una polvere bianca, che fonde fra i 160° e i 170°. Determinandone il peso molecolare in acido acetico glaciale si ottiene realmente un valore minore, corrispondente ad un *tetramero*  $4C_7H_6O$ . Ma per considerare tale formola quale espressione della grandezza molecolare della resina erano necessarie ulteriori prove. Queste dettero per risultato che il prodotto di condensazione dell'aldeide benzoica è in grado di combinarsi con la fenilidrazina e la semicarbazide. Essendo il semicarbazone di più facile purificazione, lo abbiamo preferito. A questo scopo abbiamo trattato una soluzione di 3 gr. di resina in 90 cc. d'acido acetico glaciale con 3 gr. di cloridrato di semicarbazide e 3 gr. di acetato sodico sciolti in 10 cc. d'acido acetico glaciale diluito colla metà del suo volume d'acqua. La soluzione, un po' torbida, venne scaldata per qualche minuto a b. m. e poi abbandonata a se stessa per 24 ore; versandola nell'acqua si ottenne un precipitato resinoso, che fu versato su filtro, lavato e seccato nel vuoto; si ebbero 3,9 gr.

A differenza della resina primitiva, questo prodotto non si scioglie più completamente nell'etere; ne restarono indietro 0,9 gr. Il residuo venne purificato precipitando la sua soluzione in etere acetico con etere di petrolio. Si ebbe così una polvere bianca, che fondeva a 232°. Seccata a 100°, essa ha la composizione corrispondente alla formola



che sarebbe quella di un *monosemicarbazone del tetramero*  $4C_7H_6O$ .

Questi fatti potrebbero far supporre che il prodotto di condensazione dell'aldeide benzoica fosse un chetone della seguente formola.



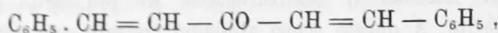
ma, come bene si comprende, massime trattandosi di sostanze amorfe, questa interpretazione ha bisogno di ulteriori prove sperimentali, che speriamo di potere dare in seguito.

*Dibenzilidenacetone ed alcool.*

Esponendo al sole il suddetto chetone nell'alcool, in cui trovavasi in gran parte sospeso, si osserva già dopo qualche giorno che i cristalli del primo si vanno trasformando in una resina gialla, che rimane aderente alle pareti del tubo, mentre la soluzione alcoolica acquista un colore rosso. L'insolazione di 45 gr. del chetone in 225 cc. d'alcool durò dal 4, VI al 22, X 1908. La resina ottenuta pesava 40 gr.; l'alcool distillato non conteneva tracce sensibili di aldeide acetica.

La resina venne purificata per precipitazione della soluzione eterea con etere di petrolio. Ripetendo più volte questa operazione, si ottenne una polvere quasi bianca, che fondeva fra 125 e 135°. Essa ha una composizione che si avvicina alla formola  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}$  ed un doppio peso molecolare, determinato in soluzione benzolica.

Data la costituzione del dibenzilidenacetone,



si comprende che oltre alla condensazione pei doppi legami è possibile anche quella pinaconica.

*Contegno del safrolo e dell'isosafrolo  
in presenza di iodio.*

È noto dagli studi di diversi autori, Angeli, Balbiano, Bruni ed altri, che il doppio legame di questi isomeri ha un contegno differente; che in genere il gruppo propenilico è più attaccabile di quello allilico e dà anche più facilmente origine a prodotti di polimerizzazione. Ne abbiamo avuto una prova pure nel comportamento di questi due corpi alla luce, perchè mentre il safrolo resta quasi del tutto inalterato, l'isosafrolo si trasforma in una resina da cui abbiamo potuto separare in piccola quantità il *diisosafrolo*.

ottenuto da Angeli e Mola (1) per riscaldamento dell'isosafrolo con acido cloridrico alcoolico in tubo chiuso a 160°.

Le due sostanze, il safrolo e l'isosafrolo, vennero esposte alla luce dal 14, I, 1907 al 1, I, 1908 dopo avervi aggiunto un po' di iodio.

Distillando il primo con vapore acqueo, passò quasi tutto il prodotto inalterato tranne un po' di resina che restò nel pallone.

L'isosafrolo invece s'era trasformato in una massa resinosa bruna cosparsa di cristalli. Trattando con etere, questi ultimi rimasero indietro ed altri se ne separarono poi dalla soluzione della resina, dopo averla alquanto concentrata. Questi cristalli, purificati dall'alcool, fondevano a 145-146° e si mostrarono identici col diisosafrolo dal punto di fusione 145° (A. e M.). Da 38 gr. di isosafrolo se ne ebbero 3 gr. Il rimanente del prodotto, liberato dal solvente e distillato con vapore acqueo, dà piccole tracce di un olio volatile formato da isosafrolo inalterato; il residuo è una resina bruna, fragile. Dai suddetti 38 gr. se ne ebbero 34.

*Contegno del metileugenolo e dell'isometileugenolo  
in presenza di iodio.*

Anche con queste coppie di sostanze si osserva il fatto suaccennato che il gruppo allilico è più resistente di quello propenilico nelle condensazioni provocate dalla luce, come lo è anche in altre circostanze.

Esponendo il metileugenolo con tracce di iodio alla luce, esso rimase presso che inalterato anche dopo una prolungata esposizione, dal 15, I, 1907 al 6, II, 1908. L'isometileugenolo invece trattato nello stesso modo si trasforma in una massa giallastra resinosa, quasi solida. Quest'ultima si scioglie quasi completamente nell'etere e dà per svaporamento del solvente una specie di vernice, che venne distillata in corrente di vapore acqueo. Passano con esso poche gocce di isometileugenolo inalterato, mentre la maggior parte del prodotto resta indietro; da 35 gr. di isometileugenolo se ne ebbero 32,9 di resina. Per purificarla venne bollita a ricadere con etere petrolico (p. eb. 40-70°) e mentre quasi tutta la resina si discioglie, resta indietro un piccolo residuo resinoso bruno. Per lento svaporamento della soluzione petrolica si separa dell'altra resina, ma assieme con questa una sostanza cristallina formata da mammelloncini bianchi. Questa sostanza purificata dall'etere petrolico e poi dall'alcool metilico, si presenta in aghi sottilissimi che fondono a 96°. Essi hanno la composizione del *diisometileugenolo*, ma non sembrano identici al prodotto già descritto da Tibor Széki (2) ed ora da L. Francesconi e Puxeddu (3), prodotto che fonde a 106°; questi autori

(1) Gazzetta chimica, vol. 24, pag. 128 (1894).

(2) Berichte, vol. 39, pag. 2422.

(3) Gazzetta chimica, vol. 39, I, pag. 202 e segg. (20 febbraio 1909).

fecero anche l'interessante osservazione che l'isoeugenolo si polimerizza alla luce in soluzione alcoolica cloridrica, dando il diisoeugenolo, a cui corrisponde il suddetto etere metilico di T. Széki.

*Benzaldeide e safrolo ed isosafrolo.*

Dalle interessanti ricerche di A. Benrath (<sup>1</sup>), che costituiscono un seguito di quelle ben note di F. Klinger, si sa che l'aldeide benzoica per influenza della luce si addiziona a molte sostanze per formare svariati prodotti di condensazione. Contemporaneamente alle esperienze suaccennate, abbiamo voluto provare se il safrolo e l'isosafrolo avessero un contegno diverso rispetto all'aldeide benzoica. In questo caso i due isomeri reagiscono entrambi per formare prodotti di addizione della stessa formola empirica



ma con questo naturalmente non è detto che i due isomeri abbiano un contegno analogo, perchè la costituzione dei due prodotti può essere diversa anche pel modo in cui avvenne la reazione. Su questo proposito decideranno le ulteriori esperienze che stiamo preparando.

Vennero esposti al sole dal 7, I, 1907 al 1, I, 1908 contemporaneamente, 16 gr. di safrolo e 16 di isosafrolo mescolati ciascuno con 10 gr. di aldeide benzoica. I prodotti resinosi formati furono da prima liberati dalla sostanza primitiva rimasta inalterata per distillazione con vapore acqueo; dai 16 gr. di safrolo ed isosafrolo si ebbero rispettivamente 21 gr. e 18 gr. di residuo resinoso.

Quello proveniente dal safrolo venne purificato mediante ripetute estrazioni con alcool assoluto bollente: la parte che resta indietro fonde fra 150° e 180° ed ha la composizione indicata.

La resina formatasi dall'isosafrolo subì un analogo trattamento con alcool metilico. Per digestione a freddo con questo solvente, ripetuta parecchie volte di seguito, resta indietro una polvere bianca, amorfa, che fonde fra i 170° e 180° e che dette anch'essa all'analisi numeri corrispondenti alla formola suindicata.

(<sup>1</sup>) Journal für praktische Chemie, vol. 78, pag. 383 (1906).