

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. — *Sulla separazione dei composti allilici e propenilici delle essenze.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

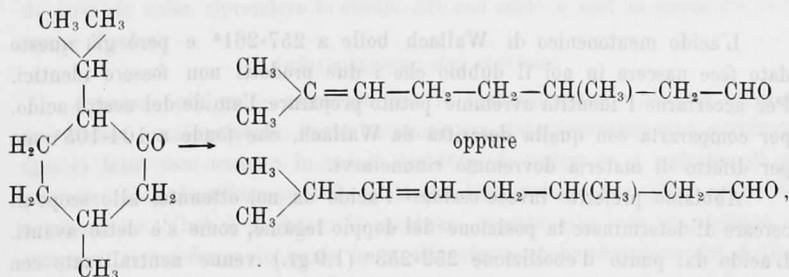
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

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

La presente Nota contiene alcune osservazioni che si riferiscono al contegno del mentone alla luce e formano però un sèguito a quelle descritte nella Nota decima (1).

Idrolisi del mentone.

Come è noto, il mentone in soluzione idroalcolica subisce, per azione della luce una doppia scissione, dando origine alla formazione di un acido decilico e di un' aldeide, che è isomera al citronellale. La costituzione di quest'ultima era però ancora incerta relativamente alla posizione del doppio legame. La scissione del mentone poteva condurre ad una delle seguenti aldeidi:



di cui la prima avrebbe quella formola che Wallach (2) attribuisce al suo mentocitronellale. E però noi nel nostro citato lavoro abbiamo espresso la supposizione che la nostra aldeide poteva essere identica a quella di Wallach, anche per la corrispondenza del punto di fusione dei semicarbazoni 88-89°.

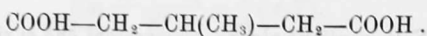
(1) Questi Rendiconti, vol. 26, I, pag. 885.

(2) Liebigs, Annalen der Chemie, vol. 296, pag. 131.

Per risolvere la questione abbiamo pensato di trasformare l'aldeide nel corrispondente acido, che avrebbe potuto essere identico all'acido mentonenico di Wallach (¹), col metodo indicato dell'Angeli, cioè partendo dal relativo acido idrossammico da noi già descritto. È evidente poi che per ossidazione dell'acido con permanganato prima e poi con acido cromico, si deve ottenere, se non avvengono spostamenti nella posizione del doppio legame, a seconda della formola attribuita all'aldeide, rispettivamente l'acido β -metiladipico,

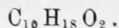


oppure l'acido β -metilglutarico



Dal suo acido mentonenico, Wallach ottenne il primo dei due citati acidi.

Siamo partiti da 4,5 gr. di acido idrossammico (p. f. 108-109°) e l'abbiamo idrolizzato per ebollizione a ricadere con acido solforico diluito al 20 %. Distillando in corrente di vapore, passa un olio, che venne raccolto mediante estrazione con etere e seccato sul cloruro di calcio. Nell'idrolisi non si forma che un piccolo residuo non volatile. L'acido così ottenuto, passò, alla pressione di 18 mm., a 142°. A quella ordinaria fra 248 e 253°; il suo punto d'ebollizione è a 252-253°. Esso ha la composizione prevista corrispondente alla formola



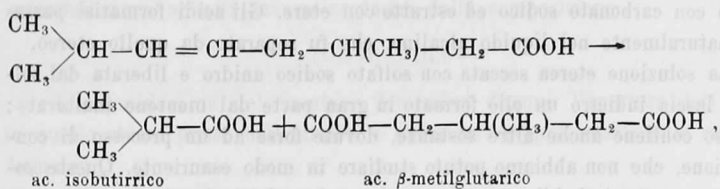
L'acido mentonenico di Wallach bolle a 257-261° e però già questo dato fece nascere in noi il dubbio che i due prodotti non fossero identici. Per accertarne l'identità avremmo potuto preparare l'amide del nostro acido, per compararla con quella descritta da Wallach, che fonde a 104-105°, ma per difetto di materia dovremmo rinunciarvi.

Abbiamo preferito invece ossidare l'acido da noi ottenuto, allo scopo di cercare di determinare la posizione del doppio legame, come s'è detto avanti. L'acido dal punto d'ebollizione 252-253° (1,9 gr.) venne neutralizzato con carbonato sodico e la soluzione raffreddata con ghiaccio, trattata con una soluzione ugualmente fredda di permanganato potassico all'1 % fino che questa non veniva ulteriormente alterata. Il liquido, che aveva l'odore di aldeidi grasse, venne filtrato dagli ossidi manganici e bollito a ricadere con la quantità voluta di bicromato potassico ed acido solforico. Quando la soluzione ebbe acquistato il colore verde dei sali di cromo, si distillò in corrente di

(¹) Ibid. pag. 120; vedi pure l'opera dello stesso autore: *Terpene und Campher*, Leipzig 1909, pag. 408.

vapore acqueo. Assieme a delle gocce oleose, che vennero tolte per filtrazione su filtro bagnato, passa un liquido acquoso di odore butirrico, che venne neutralizzato con soda e concentrato. Precipitando con nitrato d'argento, si ottennero due frazioni, la di cui composizione si avvicina assai a quella del *butirrato argentario*. Il liquido rimasto indietro nella distillazione, venne estratto con etere, il prodotto, sciropposo da principio, si solidifica; purificato dal benzolo dette cristalli senza colore (0,7 gr.), che fondevano a 86°, punto di fusione questo dell'acido β -metilglutarico (1), di cui il detto prodotto aveva la composizione e tutte le proprietà.

L'ossidazione dell'acido $C_{10}H_{18}O_2$ dette dunque gli acidi probabilmente isobutirrico e β -metilglutarico e condurrebbe però alla formola:



per cui la costituzione della nostra aldeide rimarrebbe determinata. Non però in modo assolutamente sicuro, perchè, come l'illustre prof. Otto Wallach, a cui questi risultati furono comunicati, ci fece giustamente osservare, la soluzione alcalina di permanganato potassico può alle volte spostare un doppio legame verso il carbossile e di questi fatti, sebbene non molto frequenti, bisogna naturalmente tener conto (2). Il prof. Wallach ebbe la gentilezza di dirci di voler riprendere lo studio del suo acido e così la questione potrà essere risolta.

Autossidazione del mentone.

Avevamo più volte osservato che il mentone esposto all'aria acquista una decisa reazione acida, anche se prima era stato accuratamente purificato. Questo fatto fece nascere in noi il desiderio di vedere se si trattasse di un processo di autossidazione sul quale la luce potesse esercitare un'azione acceleratrice. Così è di fatto: il mentone, esposto alla luce in presenza di ossigeno, si trasforma in parte in quello stesso acido chetonico che Arth e segnatamente E. Beckmann e Mehrländer (3) ottennero per ossidazione del mentolo con bicromato ed acido solforico e che Baeyer e Manasse (4) ebbero in forma di ossima, trattando il mentone con nitrito d'amile ed acido cloridrico, per idrolisi del nitrosomentone da prima formatosi.

(1) Beilstein, vol. I, pag. 675.

(2) Vedi in proposito C. Harries, Berichte 34, pag. 2983 ed il lavoro recente di W. H. Perkin e O. Wallach, Berichte 42, pag. 145 (1909).

(3) L. Annalen der Chemie 289, pag. 371 (1896).

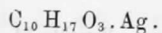
(4) Berichte 27, pag. 1912 (1894).

L'esperienza venne eseguita esponendo al sole il mentone in presenza d'acqua in grandi bottiglie di vetro bianco, della capacità di litri $4\frac{1}{2}$, ripiena d'ossigeno. In tutto vennero esposti 35 gr. di mentone con 35 gr. d'acqua, dall'11, luglio al 30 ottobre 1908. Dopo l'insolazione si notò che la pressione interna nella bottiglia era assai diminuita e che il liquido, che si trovava in fondo al recipiente, aveva acquistato una reazione fortemente acida. In una bottiglia analogamente preparata e conservata per lo stesso tempo all'oscuro, la pressione interna non s'era sensibilmente modificata e dai 15 gr. di mentone impiegati non si ebbe che circa un grammo di sale sodico.

Il contenuto delle bottiglie venne anzitutto diluito con acqua, neutralizzato con carbonato sodico ed estratto con etere. Gli acidi formati passarono naturalmente nel liquido alcalino, che fu separato da quello etero.

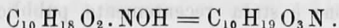
La soluzione eterea seccata con solfato sodico anidro e liberata dal solvente, lascia indietro un olio formato in gran parte dal mentone inalterato; ma esso contiene anche altre sostanze, dovute forse ad un processo di condensazione, che non abbiamo potuto studiare in modo esauriente. Queste sostanze non sono probabilmente diverse da quei prodotti che si ottengono pure accanto all'idrolisi, operando in tubi chiusi. L'olio in parte passava fra 205 e 240° (p. eb. del mentone 207-208°) ed in parte preponderante fra 213 e 240°. Nel pallone di distillazione restò indietro un olio spesso e bruno.

La soluzione acquosa alcalina, svaporata a secco, lasciò un residuo dall'aspetto del sapone del peso di gr. 36 (da 35 gr. di mentone). Ripreso con acqua e trattato con acido solforico diluito, questo residuo salino dette un olio in quantità rilevante, che venne estratto con etere e distillato in corrente di vapore acqueo. In questo modo però non passano che piccole quantità di materia acida (2 litri di distillato richiesero per la saturazione 1,9 gr. di carbonato sodico) in cui si potè riconoscere la presenza di acido formico. La quantità maggiore del prodotto, che è dunque poco volatile con vapore acqueo, resta indietro nel pallone in parte in forma di gocce oleose, in gran parte disciolta nell'acqua, da cui venne estratta con etere. Si ottenne così un olio (13,8 gr.), che alla pressione di 18 mm., passò fra 178 e 201°. Esso è colorato lievemente in giallo e resiste in soluzione alcalina al permanganato. Seguendo l'esempio di E. Beckmann e Mehrländer⁽¹⁾, abbiamo purificato quest'acido trasformandolo nel suo sale argentario e cristallizzando quest'ultimo dall'acqua bollente. Il sale argentario si presenta in squamette madreperlacee ed ha la composizione voluta



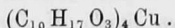
(¹) L. Annalen der Chemie 289, pag. 369.

L'acido riottenuto dal sale purificato, passò a 12 mm. a 173-177° ed in massima parte a 174-175°. G. Arth trovò a 15 mm., 173-175° (1). Per accertarne l'identità, ne abbiamo preparata l'ossima, che cristallizza dall'acqua in isquamette dal punto di fusione 99-100° ed ha la formola

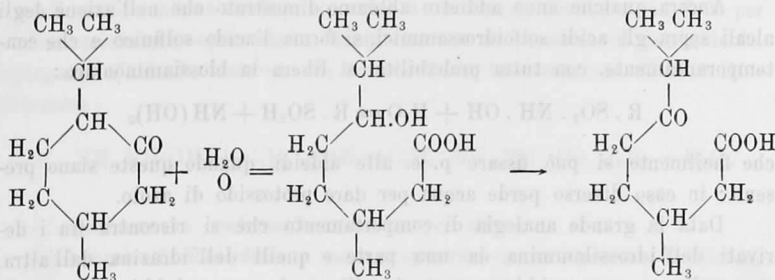


Per questa ossima gli autori danno punti di fusione assai diversi fra loro. Beckmann e Mehrländer trovarono 96,5 (2), Baeyer e Manasse 98,5 (3) e finalmente Baeyer e Oehler 103° (4).

In fine abbiamo preparato, seguendo la indicazione di Beckmann e Mehrländer, anche il sale rameico dell'acido chetonico, che forma, cristallizzato dall'etere, aghetti azzurro-verdastri dalla composizione



L'autossidazione del mentone determina dunque l'apertura dell'anello in quello stesso punto dell'idrolisi e può essere rappresentata dalle seguenti formole:



Noi crediamo che quale prodotto intermedio si formi l'ossiacido, anche perchè il nostro acido greggio dopo la distillazione non era completamente solubile nel carbonato sodico ed il residuo aveva il caratteristico odore dei lattoni. Ora è noto per la esperienza di Baeyer (5) che l'ossiacido, ottenuto per riduzione dell'acido chetonico, si trasforma per distillazione nel relativo lattone.

Queste esperienze dimostrano come l'azione della luce sui composti organici possa condurre a risultati assai diversi, a seconda che essa avvenga in presenza od in assenza di ossigeno. Un fatto simile a quello ora descritto

(1) Annales de Chimie et de Physique 6, vol. VII, pag. 449 (1886).

(2) Loc. cit., pag. 372.

(3) Berichte 27, pag. 1912.

(4) Ibid. 29, pag. 27.

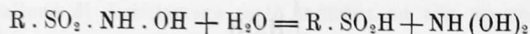
(5) Ibid. 32, pag. 3619 (1899).

pel mentone lo osservammo alcuni anni or sono ⁽¹⁾ con lo stilbene, che esposto in tubi chiusi in soluzione benzolica si polimerizza dando luogo alla formazione del distilbene, mentre esposto al sole in presenza dell'aria si autossida per dare origine ad aldeide ed acido benzoico. Una analoga assai interessante osservazione è stata recentemente pubblicata relativamente ad un idrocarburo più complesso, il difenilottatetrene, da H. Stobbe ⁽²⁾, il quale assai opportunamente pone in rilievo l'influenza dell'ossigeno nelle azioni chimiche provocate dalla luce.

Infine ringraziamo i dottori Mario Forni e Ugo Pestalozza che ci prestarono il loro valido aiuto in queste ricerche.

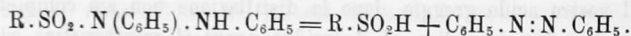
Chimica. — *Sopra un modo di formazione della benzoilfenilidrazina* ⁽³⁾. Nota del Corrispondente **A. ANGELI** e del dott. **V. CASTELLANA**.

Ancora qualche anno addietro abbiamo dimostrato che nell'azione degli alcali sopra gli acidi solfoildrossammici, si forma l'acido solfinico e che contemporaneamente, con tutta probabilità, si libera la biossiammoniacca:

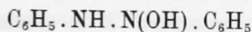


che facilmente si può fissare p. e. alle aldeidi, quando queste siano presenti; in caso diverso perde acqua per dare protossido di azoto.

Data la grande analogia di comportamento che si riscontra fra i derivati dell'idrossilammina da una parte e quelli dell'idrazina dall'altra, ancora l'anno scorso abbiamo posto in rilievo che senza dubbio è da intendersi nello stesso modo anche la trasformazione studiata parecchio tempo fa, da Hantzsch e Glogauer ⁽⁴⁾:



Naturalmente anche in questo caso si può ammettere la formazione di un prodotto intermedio:



il quale perdendo acqua darebbe origine all'azobenzolo.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, serie V, vol. 12, II, pag. 529 (1903) e Gazzetta Chimica, vol. 34, II, pagg. 143 e 144 (1909).

⁽²⁾ Berichte 42, pag. 565 (1906).

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽⁴⁾ Berliner Berichte XXX (1897), 2548.