

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Sulla picrotossina*. Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente ANGELO ANGELI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione della luce sull'aldeide benzoica in presenza di iodio*. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio del comportamento dell'aldeide benzoica in presenza di iodilbenzolo e sotto l'azione della luce, che già altra volta ⁽¹⁾ ebbe ad occuparmi aveva posto in evidenza la formazione di alcuni prodotti assai interessanti, fra cui vennero allora caratterizzati lo stilbene e un corpo solido, poco solubile negli ordinari solventi, ma cristallizzabile dall'acido acetico, sostanza questa (p. f. 250°) che l'analisi elementare e la determinazione del peso molecolare fecero ritenere come un trimero dell'aldeide benzoica stessa. Contemporaneamente ebbi anche un prodotto oleoso, il quale, per la esigua quantità ottenuta, non potè essere studiato oltre.

Siccome Ciamician e Silber nelle loro ricerche intorno all'azione chimica della luce ebbero ad osservare, che l'aldeide benzoica pura dà, se esposta alla luce, prevalentemente una materia resinosa, che, secondo detti Autori, è un tetramero dell'aldeide stessa ⁽²⁾: mentre solo piccole quantità si trasformano nel trimero in seguito a prolungata insolazione, così era lecito nel caso mio pensare ad una azione catalitica del iodilbenzolo o di alcuni dei suoi prodotti di decomposizione.

Le ricerche che ora esporrò furono appunto provocate da questa ipotesi.

È noto dalle esperienze finora compiute da Ciamician e Silber, che i principali prodotti originantisi per azione della luce sulla aldeide benzoica pura sono: acido benzoico, idrobenzoïno, un tetramero e piccole quantità di trimero. Se invece si espone al sole la stessa aldeide assieme con iodilbenzolo si hanno: acido benzoico in buona quantità, tracce di idrobenzoïno, un trimero, il tetramero di Ciamician e Silber, stilbene ed un olio non caratterizzato.

Per meglio studiare l'andamento della reazione era necessario ripetere le esperienze con quantità maggiori di sostanza e con un'esposizione alla luce solare abbastanza prolungata. È per quest'ultima ragione, che le ri-

⁽¹⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 15, II, 375 (1906) e Gazz. Ch. It., 36, II, 670 (1906).

⁽²⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 18, I, 216 (1909).

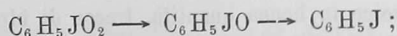
cerche presenti, le quali sono una continuazione di quelle pubblicate nel 1906 ⁽¹⁾ compaiono così in ritardo di tempo.

Le esperienze furono fatte contemporaneamente con aldeide benzoica e iodobenzolo, aldeide e iodobenzolo, aldeide e iodio.

La durata della insolazione fu varia a seconda che ritenni essere compiuta la reazione.

Fin d'ora posso dire, salvo ad esporre i particolari nella parte sperimentale, che l'andamento generale della reazione è unico in tutti i casi, la sola differenza sta nei rapporti relativi alle quantità dei vari prodotti, che ne prendono origine. Ebbi il migliore risultato operando in presenza di iodio, poichè qui il rendimento in prodotto oleoso, che, come si vedrà, era il più importante fra quelli non ancora studiati, fu maggiore. La presenza del iodio ha con ogni probabilità per effetto di impedire che il processo di polimerizzazione della aldeide (formazione del tetramero resinoso) si compia con quella rapidità, che non permette di arrestarsi ai prodotti intermedi. Difatti mentre Ciamician e Silber ⁽²⁾ ottennero gr. 82,5 di tetramero da 100 gr. di aldeide pura, io ne ebbi, operando in presenza di iodio, pochi grammi (circa 5 %) inoltre ottenni più dell'1,5 % di trimero e in massima parte un prodotto oleoso bollente a 189-191° e 18^{mm} che si mostrò essere un *dimero* dell'aldeide benzoica.

L'interpretazione data circa il modo di agire del iodio è in buona concordanza coi risultati avuti impiegando iodilbenzolo, iodobenzolo e iodobenzolo. Se facciamo astrazione dai prodotti, che si originano solo in piccola quantità, possiamo osservare come i tre polimeri dell'aldeide benzoica si formino in tutte queste esperienze, ma in quantità variabile. In presenza di iodilbenzolo, iodobenzolo e iodobenzolo si ottiene ancora buona quantità dello stesso tetramero resinoso, che già si forma esponendo l'aldeide pura, ma contemporaneamente si ha il trimero in quantità maggiore che non quando si operi con sola aldeide, inoltre si produce, sebbene in piccola misura, il dimero liquido non osservato finora coll'aldeide pura. Ciò si comprende se si pensa, che tal fatto può dipendere dalle tracce di iodio, che tutti i prodotti accennati sono in grado di liberare. È noto invero che il iodilbenzolo ed il iodobenzolo tendono a trasformarsi in iodobenzolo:



il quale ultimo, come tutti gl'ioduri organici, col tempo si altera ponendo in libertà tracce di alogeno.

Comunque sia è fuori dubbio ormai che l'aldeide benzoica può in determinate condizioni e specie sotto l'azione della luce polimerizzarsi in modo

⁽¹⁾ L. c.

⁽²⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 18, I, 216 (1909).

da fornire tre polimeri di progressiva complessità molecolare. Le proprietà fisiche di questi polimeri stanno in buon accordo colla loro complessità molecolare, come si vede dal seguente specchio :

- Aldeide benzoica: liquido mobile, incolore, p. eb. 179°.
Dimero : liquido più denso, incolore se puro, lievemente giallo per tracce di impurità, p. eb. 189-191° a 18^{mm} (Mascarelli).
Trimerico : solido cristallino, bianco, p. f. 250° (Mascarelli).
Tetramero : solido, polvere amorfa, bianco o leggermente giallo, p. f. 160-170° (Ciamician e Silber).

PARTE SPERIMENTALE.

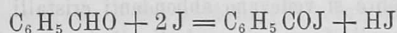
Siccome i migliori risultati furono quelli avuti con iodio e benzaldeide così incomincio da queste ricerche. Il modo di procedere nell'esame del contenuto dei vari tubi essendo analogo per tutti mi limiterò a descrivere con maggiori particolari il più importante.

Aldeide benzoica e iodio: Le esperienze furono intraprese esponendo al sole saldati in tubo di vetro gr. 50 di aldeide e gr. 0,5 di iodio dal 12 luglio 1906 al 7 gennaio 1907. La colorazione dell'iodio scomparve in pochi giorni e già nell'ottobre si vedevano abbondanti cristalli in seno al liquido. Accenno qui solo quali furono i prodotti più importanti, poichè, essendo questi in quantità scarsa, non poterono essere studiati convenientemente; cosa questa che si fece ripetendo la prova con maggior quantità di sostanza.

Dopo l'insolazione il contenuto del tubo si mostrava disseminato di numerosi cristalli bianchi ben sviluppati e cresciuti entro una parte oleosa alquanto densa e di colore rosso bruno. Si estrassero 10 gr. di acido benzoico, gr. 1,3 di trimerico fondente a 248-249° dopo cristallizzazione, gr. 22 di parte resinosa frammista ad un olio bollente a 169-172° e 9-10^{mm}: il rimanente (salvo piccole quantità di prodotti secondari fra cui il ioduro di benzoile caratterizzato meglio in seguito) era costituito da aldeide benzoica non trasformata. La parte oleosa venne separata dalla resina mediante estrazione con etere di petrolio, fu poi ripetutamente distillata nel vuoto: ma ebbi solo una piccola porzione bollente in modo abbastanza costante, come sopra è detto. Era un olio giallo, che all'analisi diede numeri assai prossimi a quelli richiesti per l'aldeide benzoica (trovato: C 79,83; H 6,03; calcolato per C₇H₆O: C 79,23; H 5,66). Per cui era prevedibile che il prodotto doveva essere con tutta probabilità un polimero di detta aldeide: purtroppo la scarsa quantità non permise un'ulteriore purificazione e si dovette ripetere l'esperienza con maggior quantità di sostanza.

In due tubi vennero saldati rispettivamente 100 gr. di aldeide e 1 gr. di iodio, 85 gr. di aldeide e 2 gr. di iodio. L'esposizione alla luce durò dal 22 aprile 1907 al 25 febbraio 1910 e dal 7 luglio 1907 al 26 febbraio 1910. Dopo una settimana il colore del iodio si fece assai debole, scomparve totalmente dopo dieci giorni: trascorso un mese cominciarono a rendersi visibili numerosi cristallini nel liquido giallo lievemente bruno, la quantità dei cristalli crebbe col tempo. I contenuti dei due tubi mostravano all'apertura lo stesso aspetto, furono quindi riuniti: essi erano costituiti di una parte solida cristallina abbondante e di una parte oleosa bruna verdastra opalescente. Nella parte solida si potevano osservare due specie di cristalli, gli uni più sviluppati (di acido benzoico) gli altri in forma di piccoli ammassi granulari. La parte solida fu separata per filtrazione dalla oleosa, il prodotto solido rimasto sul filtro venne lavato con etere, che sciolse l'acido benzoico e lasciò indisciolta una polvere bianca (gr. 3) fondente a 239-240° la quale aveva tutti i caratteri del trimero già isolato altra volta (l. c.).

La parte oleosa venne distillata in corrente di vapor acqueo. Nelle prime porzioni passò l'eccesso di aldeide, che non si era trasformata e poi cominciò a distillare lentamente l'acido benzoico, il quale rimase per la massima parte nell'acqua del pallone a distillazione. Durante questa operazione si svilupparono vapori irritanti fortemente gli occhi e provocanti un'abbondante lacrimazione: doveva trattarsi di ioduro di benzoile (dimostrato meglio in seguito) formatosi per azione dello iodio sulla aldeide benzoica:



in modo analogo a quello con cui Wöhler e Liebig⁽¹⁾ per azione del cloro sulla stessa aldeide prepararono il cloruro di benzoile.

Tutta la porzione distillata col vapor acqueo fu estratta con etere, lo strato etereo si lavò con soluzione di carbonato sodico per liberarlo dall'acido benzoico, (se ne ebbero da tutto il prodotto gr. 20,5) poi si dibattè con soluzione satura di bisolfito sodico, con che precipitò il composto bisolfitico dell'aldeide benzoica (se ne recuperarono gr. 39).

Per stabilire la natura della sostanza pungente ancora contenuta nell'etere si trattò con ammoniacca, poi nello strato acquoso ammoniacale si riscontrò lo ioduro di ammonio: l'etere invece venne evaporato a b. m. il residuo oleoso fu bollito con acqua alla quale cedette poca sostanza capace di cristallizzare, scacciata l'acqua a b. m. venne fatto sublimare il residuo: si ebbero cristallini a forma di scagliette bianche esili dal p. f. 120-122° in tutto simili a quelli ottenuti facendo sublimare un campione di benzamide:

(¹) Annalen d. Ch., 3, 262 (1832). È da notarsi a questo riguardo che detti Autori ritengono, che lo ioduro di benzoile « scheint nicht durch directe Vereinigung der Bestandtheile entstehen zu können »; la formazione in tal caso dipenderebbe dalla influenza della luce.

questi ultimi fondevano a 122-124°. Sebbene la scarsità del prodotto abbia impedito altro controllo è da ritenersi si trattasse di benzamide proveniente dalla scomposizione dell'ioduro di benzoile, scomposizione analoga a quella operata da Wöhler e Liebig (l. c.) con ammoniaca e cloruro di benzoile.

L'olio (circa 4 gr.) che accompagnava la benzamide risultò identico alla parte oleosa non distillata col vapor acqueo (vedi più sotto).

L'olio bruno denso (gr. 117 circa), che non distillò in corrente di vapor acqueo, venne estratto parecchie volte con acqua bollente per asportare la maggior parte dell'acido benzoico, poi sciolto in etere e lavato con carbonato sodico. Scacciato l'etere si riprese con etere di petrolio (p. eb. 30-50°) che ne sciolse la maggior parte colorandosi in giallo debolmente fluorescente, il residuo non solubile aveva l'aspetto di resina gialla friabile (resina dell'aldeide benzoica, gr. 10 circa).

La soluzione in etere di petrolio depositò per graduale concentrazione piccole quantità di resina, che aderiva in forma di pellicola alle pareti dei recipienti: eliminata per successive concentrazioni la parte resinosa si ottenne un olio di color rosso (gr. 104) che fu distillato nel vuoto. In una prima distillazione esso bollì a 185-195° e 22-24^{mm}, ma era ancora colorato in giallo: il residuo non distillato era semisolido e pecioso, non venne ancora esaminato. Ripetuta la distillazione si ebbero 72 gr. di olio lievemente giallo e debolmente fluorescente, che bolliva costante a 189-191 e 18^{mm}.

L'analisi elementare mostrò che esso ha la stessa composizione centesimale dell'aldeide benzoica (calcolato per C_7H_6O : C 79,23; H 5,66, trovato C 79,15; H 5,77).

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in acido acetico ed in benzolo, dimostrò trattarsi di un *dimero* dell'aldeide benzoica (trovato: in acido acetico 204,8, 221,6, 223,1; in benzolo 203,0, 204,7, 204,4, 207,5; calcolato per $(C_7H_6O)_2 = 212$).

Presentemente non ho ancora compiuto le ricerche necessarie per poter discutere sulla costituzione di questi polimeri: mi riservo di farlo prossimamente.

Un fatto che rimane tuttora oscuro e che spero verrà chiarito in seguito, è quello della formazione di quantità considerevoli di acido benzoico senza che si riscontrino prodotti di riduzione dell'aldeide benzoica.

Ho già pronti alcuni tubi contenenti altre aldeidi aromatiche, i quali potranno essere esaminati quanto prima, a giudicare dall'aspetto esterno parrebbe, che la reazione sia avvenuta anche in quei casi.

Aldeide benzoica e iodobenzolo: Gr. 35 di iodobenzolo e gr. 95 di aldeide furono saldati in tubo di vetro. Appena le due sostanze vennero a contatto si manifestò una colorazione brunastra dovuta con ogni probabilità a liberazione di iodio. L'esposizione durò dal 3 agosto 1906 al 29 gennaio 1907. In pochi giorni il contenuto perdè la colorazione bianca e di-

ventò lievemente giallo: in processo di tempo il liquido si colorò intensamente in giallo, comparvero cristalli di acido benzoico e si formarono goccioline di un liquido incolore, meno denso, che si raccolsero in uno strato galleggiante sul rimanente olio. All'apertura non si manifestò pressione. Lo strato galleggiante, opportunamente separato (circa 3 cc.), venne riconosciuto essere acqua. La sua formazione deriva dalle proprietà fortemente ossidanti del iodobenzolo. La parte cristallina era costituita in massima parte di acido benzoico e di poco trimero (gr. 0,15). Dalla porzione oleosa si estrasse l'acido benzoico (da tutto il tubo si ebbero gr. 23,7 di acido) e poi l'aldeide intrasformata mediante bisolfito sodico (gr. 40,5). Il rimanente fu distillato in corrente di vapor acqueo: assieme col iodobenzolo (greggio gr. 31,3) proveniente dalla riduzione del iododerivato, distillò una sostanza che col tempo cristallizzò; era in quantità così esigua, che solo potè determinarsi il punto di fusione, fra 130-140°.

Il residuo della distillazione con vapor acqueo era un olio denso bruno, che per raffreddamento si ruppe in massa resinosa (gr. 28): l'etere di petrolio ne sciolse solo una piccola parte oleosa (gr. 3) inquinata ancora di resina. Di quest'olio potei verificare solo che esso è capace di distillare a pressione ridotta dando un liquido lievemente giallo. Ritengo però che sia identico al dimero ottenuto in grande quantità operando con iodio.

Aldeide benzoica e iodobenzolo: Rimasero esposti al sole dal 2 agosto 1906 al 19 dicembre 1906 saldati entro tubo gr. 25 di iodobenzolo e gr. 40 di aldeide. Il contenuto dapprima incolore assunse poi color giallo intenso. In ottobre si erano già depositati numerosi cristalli ben sviluppati di acido benzoico.

All'apertura il liquido era colorato in rosso lievemente bruno. Le sostanze isolate furono quelle stesse già avute nelle esperienze precedenti, si notò solo una differenza nel rapporto tra le diverse quantità. L'acido benzoico era in quantità considerevole, però fatte le dovute proporzioni, non così abbondante come nelle ricerche antecedenti; pochissimo fu il trimero, invece si ebbe buona quantità di sostanza resinosa e 3 gr. circa di prodotto oleoso bollente per la maggior parte a 175-180° e 11^{mm}. Contemporaneamente si ebbero pochi decigrammi di una sostanza solida, che, cristallizzata dall'etere di petrolio, era in esili cristalli bianchi dal p. f. 157°: la scarsità del prodotto mi impedì un ulteriore studio. Buona parte dell'aldeide primitiva era rimasta inalterata.

Le prove suddescritte insegnano che la trasformazione dell'aldeide benzoica si compie in tutte nello stesso modo, per cui è lecito pensare che detta trasformazione sia catalizzata dalla presenza di iodio.

Per accertarmi, che le trasformazioni dianzi descritte fossero provocate oltre che dalla presenza del iodio anche ed in modo particolare dalla luce,

preparai alcuni tubi con aldeide benzoica e iodio oppure iodio benzolo, gli uni furono scaldati per cinque giorni a 100° e poi tenuti al buio, gli altri subito conservati al buio dal novembre 1906. Nel febbraio 1910 tutti conservavano il loro aspetto e la colorazione primitiva, nè si era depositata sostanza solida cristallina.

In queste ricerche mi valse frequentemente dell'opera del laureando in chimica sig. Bosinelli. A lui rendo pubblicamente i miei ringraziamenti.

Chimica — *Sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico.* Nota di GIOVANNI PELLINI e MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia vegetale — *Esperienze sulla condensazione enzimatica degli zuccheri.* Nota di E. PANTANELLI e G. FAURE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Un organismo che si sviluppa rapidamente in cultura pura ed ha un potere amilolitico così potente, che i giapponesi se ne servono industrialmente per saccarificare la poltiglia di riso cotto destinata alla preparazione del Saké, è l'*Aspergillus Oryzae*.

Pochi giorni dopo la semina in substrati contenenti amido, il poderoso micelio di questo fungo ha emesso una energica amilasi, la cui attività (o concentrazione?) cresce poi sempre, anche dopo la formazione delle spore per raggiungere un massimo verso il 30-40° giorno a 25° C. In seguito la attività amilolitica diminuisce nuovamente.

Croft Hill ⁽¹⁾ ha già avuto l'idea di servirsi dell'amilasi dell'*Aspergillus Oryzae* per tentare la catalisi enzimatica del processo opposto all'amilolisi, cioè della sintesi dell'amido, ed ha ottenuto una debole condensazione, facendo agire questo enzima sopra una soluzione al 60 % di glucosio.

Siccome però egli si serviva del prodotto commerciale conosciuto col nome di *diastasi Taka*, così era da sperarsi che partendo direttamente da culture del fungo in diversi stadii di sviluppo, si potesse colpire una maggiore attività sintetica della sua amilasi.

(¹) Proceed. Chem. Society, XVII (1901), pag. 184.