

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

Nella nostra XII Nota ⁽¹⁾ sopra questo argomento abbiamo in fine annunciato che stavamo compiendo alcuni studi intorno all'azione della luce sulla canfora e sul fencone ed è di queste esperienze che tratteremo nella presente Nota, sebbene esse non ci abbiano condotto ancora a risultati definitivi.

CANFORA.

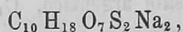
L'esposizione venne fatta in matracci in soluzione idroalcolica: cioè per ogni 125 gr. di canfora, 625 cc. d'alcool e 460 d'acqua in modo d'avere una soluzione limpida e completa. La durata fu quella ordinaria dal maggio al novembre. Dopo l'insolazione il liquido non aveva mutato nè d'aspetto, nè di reazione, che si mantenne neutra.

Il contenuto d'ogni matraccio venne versato in due litri d'acqua gelata ed il tutto agitato energicamente: filtrando alla pompa attraverso tela, passa assieme al liquido acquoso un olio, mentre resta sul filtro la parte maggiore della canfora inalterata. La parte oleosa, che si può raccogliere su di un filtro bagnato, contiene i prodotti della reazione, naturalmente assieme a della canfora che rimane disciolta nell'olio. Nel liquido idroalcolico, limpido, filtrato, rimangono quantità trascurabili di quest'ultimo; distillando si nota nelle prime porzioni la presenza di aldeide acetica. Per cercare di separare per quanto è possibile la canfora dai suoi prodotti di trasformazione, l'olio suddetto fu distillato con vapore acqueo: la prima porzione è liquida e contiene ancora aldeide acetica, la seconda deposita canfora col raffreddamento, la terza è nuovamente oleosa e di odore alquanto diverso da quello della seconda. Dopo di avere separato per filtrazione la parte solida, tutte le tre porzioni vennero riunite in soluzione eterea; questa fu seccata con solfato sodico anidro e l'olio liberato dal solvente, sottoposto a distillazione frazionata. La parte che passò fra 200 e 214° conteneva ancora della canfora, da cui si può liberarla per filtrazione, la frazione sotto i 200° e quella fra 214 e 225° restarono liquide; si comprende però agevolmente che per questa via era impossibile liberare dalla canfora il prodotto della reazione e però noi, dopo avere separato la prima per quanto era possibile per raffreddamento e successiva filtrazione, abbiamo sempre impiegato l'olio tutto intero per le nostre ulteriori ricerche. Da 250 gr. di canfora se ne ottiene in media 45 gr.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. 17, I, pag. 576.

Quest'olio contiene, accanto alla canfora inalterata, una *aldeide* ed un *chetone* non saturo della stessa formola $C_{10}H_{16}O$.

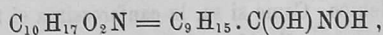
La presenza dell'aldeide venne accertata per mezzo della reazione di Angeli; essa si combina poi facilmente col bisolfito e questo dà il mezzo per eliminarla. Agitando l'olio con una soluzione di bisolfito al 33 % l'aldeide passa in soluzione e la parte che non si combina, che è preponderante, può essere facilmente separata mediante l'etere. Con una soluzione di bisolfito più concentrata si ottiene la separazione di squamette perlacee. La soluzione bisolfittica portata a secco, dà un residuo che in parte si scioglie nell'alcool assoluto. Con questo mezzo si ottiene una massa amorfa, deliquescente che, seccata a 100° , ha la composizione



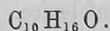
cioè quella di una combinazione della aldeide $C_{10}H_{16}O$ con due molecole di bisolfito. Siccome verosimilmente l'aldeide si forma dalla canfora per apertura di un anello, essa sarà olefinica e quindi si comprende che possa unirsi a 2 molecole di bisolfito. Per questa ragione essa non può essere riottenuta dal composto bisolfittico.

Per caratterizzare meglio questa aldeide, che, come si è detto, si forma in assai piccola quantità, abbiamo, come in altri casi, impiegato la reazione di Angeli. L'olio greggio venne trattato nel modo consueto col reattivo di Piloty (per es. 10 gr. del primo in 10 cc. d'alcool con 5 gr. dell'acido di Piloty in 25 cc. d'alcool e 6 gr. di potassa in 50 d'alcool) e il tutto versato poi nell'acqua ed estratto con etere. Tutta la parte non combinata passa in quest'ultimo ed il liquido acquoso contiene l'acido idrossammico legato all'eccesso di potassa. Neutralizzando con acido acetico e trattando poi con acetato di rame, si ottiene il solito precipitato verde del sale rameico dell'*acido idrossammico*, il quale, reso libero per digestione con acido solforico diluito ed estratto con etere, cristallizza dal benzolo in grosse pagliette untuose, prive di colore, che fondono a 118° .

La sua composizione corrisponde alla formola

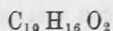


che conferma quella dedotta per l'aldeide dal composto bisolfittico, cioè



Per idrolisi con acido solforico diluito, questo acido idrossammico dà contemporaneamente un lattone ed un acido della stessa composizione $C_{10}H_{16}O_2$. Noi abbiamo bollito l'acido idrossammico a ricadere con acido solforico al 10 % per 10 ore ed abbiamo distillato poi il prodotto con vapore acqueo; resta indietro poca resina. Il liquido passato, che contiene goccioline oleose, venne neutralizzato con carbonato sodico ed estratto con etere.

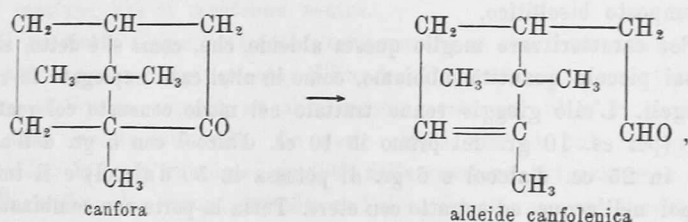
Questo asporta il *lattone*, che, seccato in soluzione eterea con solfato sodico anidro e distillato, passò fra 262 e 266° e si solidificò in una massa cristallina. Questa fonde a 28-29° e bolle a 263°; a 13 mm. a 126°. Il lattone ha, come s'è detto, la composizione



ed è stabile al permanganato potassico.

Dalla soluzione alcalina da cui fu estratto il lattone, si ebbe facilmente, acidificando e ritrattando con etere, l'acido. Seccato in soluzione eterea col cloruro calcico, passò a 13 mm. a 140°. Esso pure è solido, ma fonde a bassa temperatura. Ha la suindicata composizione, $C_{10}H_{16}O_2$, che venne dedotta anche dall'analisi del sale argentico, $C_{10}H_{15}O_2 \cdot Ag$, ed in soluzione alcalina non resiste al permanganato potassico.

La canfora subisce dunque alla luce in piccola parte la scissione aldeidica, analogamente ad alcuni ciclochetoni del gruppo del cicloesanonone; a giudicare per analogia si potrebbe supporre che l'apertura dell'anello della canfora avvenga secondo lo schema:



perchè noi abbiamo trovato che la scissione aldeidica si compie fra il carbonile e quell'atomo di carbonio dell'anello, che porta la catena laterale; così avviene per l'o-metilcicloesanonone e per il mentone. Ora, se realmente la canfora si comporta in modo analogo, l'aldeide formatasi doveva essere l'*aldeide canfolenica* ed i composti da noi ottenuti per idrolisi dell'acido idrossammico corrispondente, dovevano essere gli acidi canfolenici ed il lattone ossididrocannolenico. Come si sa, la canforossima si trasforma facilmente nel nitrile α -canfolenico, e l'acido relativo passa per trattamento con acidi minerali, in seguito ad una singolare metamorfosi, all'acido β -canfolenico ed al lattone saturo ossididrocannolenico.

Il lattone suindicato, preparato per ebollizione dell'acido idrossammico con acido solforico, fonde, come s'è detto, a 28-29°, mentre il punto di fusione di quello ossididrocannolenico è dato dagli autori a 30°. Noi ne abbiamo preparato un campione, seguendo le norme indicate dal Tiemann⁽¹⁾, ed abbiamo ottenuto un prodotto che fondeva a 32°. Mescolando i due pre-

(¹) Berichte, 28, pag. 2170.

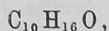
parati in parti eguali, si ebbe il punto di fusione del miscuglio a 30°. Per confermare ulteriormente l'identità del nostro prodotto col lattone in parola, li abbiamo trasformati entrambi, seguendo anche qui le norme del Tiemann, nel corrispondente acido ossididrocannolenico ed abbiamo ottenuto lo stesso prodotto, che fondeva rispettivamente a 103-104° ed a 104°. Il Tiemann dà per quest'acido, tanto facilmente alterabile, il punto di fusione 105°.

L'acido che si forma accanto al lattone per idrolisi del composto idrossammico è evidentemente un miscuglio dei due acidi cannolenici.

Come s'è accennato più sopra, l'olio greggio che si ottiene nell'insolazione della canfora, oltre all'aldeide, di cui s'è parlato ora, contiene anche un chetone della stessa formola empirica. Per separare questo composto dalla canfora, con cui trovavasi mescolato nel prodotto primitivo, ci siamo serviti con buon successo dei semicarbazoni. L'olio greggio venne anzitutto liberato dall'aldeide per agitazione con un agitatore meccanico con bisolfito sodico. Esso non resiste al permanganato. Da 250 gr. di canfora se ne ebbero dopo il trattamento col bisolfito 40 gr. Ogni 40 gr. di quest'olio, liberato dall'aldeide, sciolti in 150 cc. d'acido acetico glaciale, vennero trattati con una soluzione acquosa di 45 gr. di acetato sodico in 25 cc. d'acqua, a cui erano stati aggiunti 36 gr. di cloridrato di semicarbazide. Il liquido così composto, restando abbandonato a se stesso per qualche giorno, si rapprende in una massa cristallina. Versando il tutto nell'acqua e filtrando, si separano i semicarbazoni dalla parte, piccola parte, del prodotto che non ha reagito e che resta in soluzione. La massa cristallina è formata oltre che dal semi-carbazone della canfora (p. f. 236-238°) da un altro composto suo isomero, molto più solubile nell'alcool, per cui la separazione riesce abbastanza facilmente; sciogliendo a caldo la massa nell'alcool e togliendo a più riprese per crescente concentrazione il semicarbazone fondente a 238°, si ottiene, portando a secco i filtrati, un residuo cristallino; dai 40 gr. dell'olio greggio, 18,5 gr. Questo residuo venne purificato prima dal benzolo a caldo, da cui si separa per raffreddamento in una massa di mammelloncini bianchi che fa rapprendere la soluzione, e poi dall'alcool metilico diluito. Così ottenuto, si presenta in aghi bianchi, che fondono a 151-152° ed hanno la composizione:



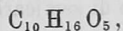
Da questo semicarbazone non è difficile, seguendo il metodo di F. Tiemann e Schmidt⁽¹⁾, di ottenere libero il chetone. A questo scopo abbiamo, a 2 gr. per volta, distillato con vapore acqueo il carbazone mescolato collo stesso peso di anidride ftalica. Passa un olio, che raccolto e seccato nel modo consueto, distillò fra 200 e 210°; il suo punto d'ebollizione dovrebbe essere 203-204°. Ha la formola precedente,



(¹) Berichte, vol. 33, pag. 3721.

ed è però anch'esso isomero alla canfora da cui deriva, ma da cui differisce segnatamente per non resistere al permanganato. Da 19 gr. del semicarbazone fondente a 151-152° se ne ottennero 9 gr.

Per cercare di determinare la costituzione di questo chetone, che crediamo non sia stato ancora descritto, lo abbiamo ossidato prima col permanganato e poi con bicromato potassico ed acido solforico. 6 gr. del prodotto sospesi in mezzo litro d'acqua, raffreddata a 0°, vennero trattati con una soluzione di permanganato potassico al 2% fino a che persisteva la colorazione violetta. Distillando poi con vapore acqueo, passarono piccole quantità di canfora, che erano ancora contenute nel nostro prodotto. Il liquido filtrato dagli ossidi di manganese e concentrato a b. m., per portarlo a più piccolo volume (200 cc.), venne quindi bollito a ricadere con una soluzione di 30 gr. d'acido solforico e 12 gr. di bicromato potassico in 100 di acqua fino a che la colorazione non s'era fatta decisamente verde. Estrahendo ora con etere ripetutamente, si ottiene un residuo oleoso che in parte si solidifica. Purificando la parte solida successivamente dall'acqua, dal benzolo e dall'etere acetico, si ebbe questa in forma di prismetti senza colore, che fondevano a 133-134°. La loro composizione corrisponde alla formola



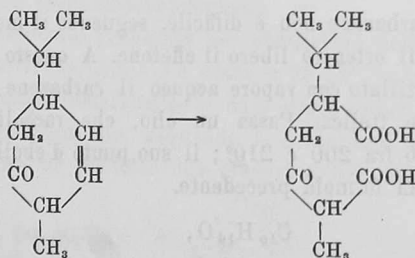
che è quella d'un *acido bibasico*, quale venne confermata dall'analisi del sale argentario.

Degli acidi bibasici di questa composizione che si trovano descritti nella letteratura, due si avvicinano alquanto al nostro: l'acido isochetocanforico di F. Tiemann⁽¹⁾, che fonde a 129-130°,5 e l'acido β -acetiltrimetilglutarico di R. Fittig⁽²⁾, che si scompone fondendo fra i 125-140°, ma per risolvere con sicurezza il problema in parola sono necessarie ulteriori prove fatte con una quantità assai grande di materia prima⁽³⁾.

(¹) Berichte, 29, 3024.

(²) L. Annalen, 314, 92.

(³) Volendo azzardare un'ipotesi si potrebbe supporre che il chetone isomero della canfora, che si forma per azione della luce, e l'acido ora descritto abbiano le seguenti formole:



FENCONE.

Il contegno del fencone alla luce è rimarchevole, perchè sebbene il fencone venga considerato da alcuni autori come assai prossimo alla canfora per costituzione, si comporta in modo assai diverso da questa. Si modifica intanto in proporzione molto minore della canfora e poi libera un gaz formato precipuamente da ossido di carbonio. Quale sia la sostanza che si produce in relazione con lo sviluppo di ossido di carbonio non abbiamo potuto ancora accertare con sicurezza; indipendentemente da questa reazione se ne compie un'altra, per cui si formano piccole quantità di un idrato del fencone $C_{10}H_{18}O_2$.

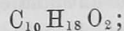
L'esposizione venne fatta in parte in matracci, in parte in lunghi tubi verticali, durante il periodo estivo autunnale, p. es. dal maggio al gennaio, impiegando una miscela di 150 gr. di fencone sciolti in 450 cc. d'alcool e 300 d'acqua. Durante l'insolazione il liquido si divise in due strati ed aprendo i tubi si svolse circa un litro di gaz, proveniente dai suddetti 150 gr. di fencone.

Raccolto con le debite cure ed analizzato coi metodi consueti, questo gaz si dimostrò formato segnatamente da *ossido di carbonio*, che venne riconosciuto all'assorbimento con la soluzione ammoniacale di cloruro rameoso, allo spettro d'assorbimento della carbossiemoglobina ed alla fiamma azzurra con cui bruciava. Assieme coll'ossido di carbonio si producono piccole quantità di altra materia gassosa, che non abbiamo potuto riconoscere.

Il contenuto dei tubi, che ha debole reazione acida per tracce di acido formico, di cui in seguito non abbiamo tenuto conto, venne anzitutto agitato fortemente con circa 2 litri d'acqua e l'olio, che tenta a depositarsi dalla emulsione formatasi, venne separato in parte direttamente ed in parte raccolto su filtro bagnato. Siccome l'idrato $C_{10}H_{18}O_2$ suaccennato è solubile nell'acqua e può da questa essere asportato, così la parte oleosa fu ripetutamente lavata con acqua. Il liquido idroalcoolico, da cui venne separato l'olio, distillato e rettificato per liberarlo possibilmente dall'alcool, dà nuove quantità del primo e tutta la parte oleosa del prodotto, ricavata nelle singole operazioni ora descritte, venne distillata con vapore acqueo. L'olio, che passa assieme al vapor acqueo, è formato prevalentemente dal fencone inalterato, ma contiene inoltre un'altra sostanza di cui diremo subito. Nel liquido acquoso, che resta indietro, trovasi sospesa una resina (20 gr. da 365 gr. di fencone), ma oltre a questa esso contiene disciolto l'idrato suindicato. Però tanto questo, come tutti gli altri liquidi acquosi ricavati nella trattazione, furono riuniti e concentrati nel vuoto ed estratti con etere. Si ottenne così una materia solida e cristallina di cui faremo parola più avanti.

La parte oleosa del prodotto, separata convenientemente dall'acqua, venne posta in un miscuglio frigorifero e lasciata lentamente gelare. Si solidifica così più facilmente il fencone puro e la materia che l'accompagna si concentra nella parte che rimane liquida. Questa distilla in parte sotto a 194° , che è il punto d'ebollizione del fencone, e passa massime fra 175° e 180° . È un liquido di odore che ricorda l'essenza di trementina, che non è stabile al permanganato ed all'aria si autossida; trattato con acetato mercurico colla reazione di Balbiano (1) viene ossidato e si forma acetato mercurioso. Non ci è stato però possibile finora di separare completamente questo composto di natura olefinica dal fencone con cui trovavasi ancora mescolato.

Assai agevole riuscì invece la purificazione del prodotto, solubile nell'acqua sopraricordato. L'estratto etereo si solidifica dopo qualche tempo ed il solido ottenuto (6 gr. da 365 gr. di fencone), cristallizzato dal benzolo, forma pagliette fondenti a $138-139^{\circ}$. Il nuovo composto ha la formola



è solubile nell'acqua, massime a caldo, e negli ordinari solventi, non ha odore, è sublimabile e resiste al permanganato potassico. La sua natura chimica è quella di un *glicole*, perchè esso si combina con due molecole di isocianato di fenile e dà un etere dibenzoilico.

L'*etere dicarbanilico*, $C_{10}H_{16}O_2(CONHC_6H_5)_2$, si ottiene scaldando la sostanza in tubo a $140-150^{\circ}$ per alcune ore coll'isocianato di fenile. Scacciato nel vuoto a b. m. l'eccesso di reattivo, si purifica il residuo dal benzolo prima e poi dall'etere petrolico. Si presenta in mammelloni senza colore, che fondono a 206° con decomposizione.

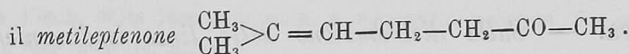
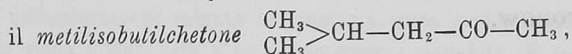
L'*etere dibenzoilico*, $C_{10}H_{16}O_2(COC_6H_5)_2$, fu ottenuto scaldando il glicole con un eccesso di anidride benzoica a $150-160^{\circ}$ per 6 ore in un palloncino a bagno d'olio. Il prodotto digerito a lungo con soda all'1% e poi estratto con etere, dà un residuo che, purificato dall'acido acetico, si separa in cristalli fondenti a 99° .

CONTEGNO DI ALCUNI CHETONI SUPERIORI A CATENA SPEZZATA.

Il comportamento del fencone fece nascere in noi il desiderio di conoscere quello di alcuni chetoni a catena spezzata per vedere se anche in altri casi la luce determinasse uno sviluppo di ossido di carbonio. L'esperienza dette in questo senso risultato negativo, ma ci insegnò un nuovo fatto, che meriterebbe d'essere ulteriormente studiato.

(1) Gazzetta chimica, 36, I, 301.

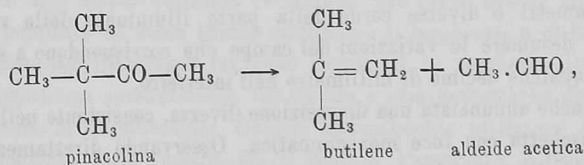
Noi abbiamo sperimentato, nelle consuete condizioni, i seguenti chetoni:



L'esito fu il seguente: che i tre ultimi restano quasi completamente inalterati: col secondo e col terzo si ebbe una lievissima reazione acida nel prodotto dell'insolazione, che mancò del tutto col quarto. La *pinacolina* ci dette invece un risultato assai rimarchevole.

L'esposizione era stata fatta con 98 gr. di pinacolina in 100 cc. d'acool e 70 d'acqua, in tubi riempiti di anidride carbonica. Durante l'insolazione il liquido si divide in due strati e nell'aprire i tubi si svolge abbondante un gaz combustibile, che arde con fiamma intensamente luminosa. Questo gaz, raccolto ed analizzato, si dimostrò formato prevalentemente da una olefina, assorbibile dall'acido solforico fumante. Le analisi non dettero numeri sufficientemente esatti, perchè l'olefina era accompagnata da un altro gaz, forse di natura paraffinica, ma resero probabile la presenza di un *butilene*.

La parte liquida conteneva molta *aldeide acetica*, materie resinose ed era acida. La ricerca deve essere ripresa, ma da quanto risulta dalle esperienze ora accennate non sembra impossibile che la pinacolina si scinda prevalentemente secondo lo schema:



che corrisponderebbe alla scissione aldeidica dei ciclochetoni.

In questa ricerca siamo stati aiutati successivamente dai dott. Forni, Pestalozza e Vecchiotti, ai quali esprimiamo la nostra riconoscenza.

Mineralogia. — *Rocce a pleonasto di S. Piero in Campo (Elba)*. Memoria del Corrispondente C. VIOLA e di M. FERRARI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.