

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

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 22 maggio 1910.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Anche questa Nota, come la XV, tratta di esperienze che avevamo incominciato molti anni addietro e che ora abbiamo ripreso. Già nella nostra prima Nota <sup>(1)</sup> avevamo accennato che il *benzofenone*, come il chinone, è un composto che per azione della luce subisce con la massima facilità un processo di riduzione e che non è solamente l'alcool ma molte altre sostanze organiche che lo trasformano in benzopinacone. Più tardi, nella nostra quinta comunicazione <sup>(2)</sup>, riprendendo la ricerca, l'abbiamo estesa anche agli idrocarburi ed abbiamo trovato che col cimolo il benzofenone si trasforma del pari in benzopinacone, aggiungendo che per scoprire l'alterazione patita dal cimolo era necessario ripetere l'esperienza su più larga scala. Recentemente di questi studi si è occupato anche il prof. Paternò ed in quanto segue metteremo in evidenza i suoi risultati comparandoli coi nostri.

*Benzofenone e Cimolo*. — Alla luce venne esposta una soluzione di 50 gr. di benzofenone in 50 di *p*-cimolo, durante il periodo estivo autunnale. Si ritrova il tubo riempito di cristalli. Questi che sono formati, come era da aspettarsi dalla nostra prima esperienza, da *benzopinacone*, furono

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. 10, I, pag. 98 (1901).

<sup>(2)</sup> Ibid. vol. 12, I, pag. 238.

raccolti su filtro e lavati con etere petrolico; se ne ebbero 33 gr. Il liquido filtrato (64 gr.), alquanto viscoso, venne distillato in corrente di vapore: da principio passa un olio formato prevalentemente dal cimolo, ma poi le gocciollette oleose si cominciano a solidificarsi. Raccolto su filtro, liberato dall'olio aderente su piastra assorbente e poi cristallizzato dall'alcool, questo prodotto si presenta in pagliette fondenti a 159° che hanno la composizione



Esso sarà un *diciminile*. Cannizzaro e Rossi <sup>(1)</sup> ottennero un diciminile dall'alcool cuminico, che naturalmente non possiamo dire se identico al nostro.

Ma la parte maggiore di questo idrocarburo è contenuta nel residuo della distillazione con vapore, che ha l'aspetto resinoso.

Distillando a sua volta questa massa (35 gr.) alla pressione di 12 mm., passa prima intorno a 173° una materia oleosa, ma poi una parte che si solidifica. Questa, liberata dall'olio e purificata dall'alcool, si mostrò identica al prodotto già descritto.

Dalla parte oleosa, non ci fu possibile ottenere altre sostanze all'infuori del benzofenone, che venne separato per mezzo del semicarbazone. Il prof. Paternò <sup>(2)</sup>, che ripeté anche egli la nostra vecchia esperienza non ebbe il diciminile forse perchè operò su di una troppo piccola quantità di materia prima, ma poi che egli si ripromette di ritornare sull'argomento gli abbandoniamo volentieri l'ulteriore studio dei prodotti che si formano in questa reazione.

Resta stabilito per ora soltanto che il cimolo agendo alla luce col benzofenone lo riduce in parte a benzopinacone, trasformandosi in diciminile.

*Benzofenone e toluolo.* — Il miscuglio esposto alla luce conteneva 30 gr. di benzofenone sciolti in 45 gr. di toluolo. Durante l'esposizione nei mesi di estate-autunno, si erano depositati in grande quantità i cristalli del *benzopinacone*, che vennero separati per filtrazione e trattamento con etere petrolico (15 gr.). Il filtrato alquanto viscoso, fu distillato a vapore, raccogliendo separatamente le prime porzioni, che sono formate prevalentemente dal toluolo rimasto inalterato; le ultime invece si solidificano in parte. Raccolte su filtro e liberate su piastra porosa dall'olio aderente costituivano una materia solida, che fondeva a circa 28°. Essa conteneva però del benzofenone trascinato anche esso dal vapore. Per eliminarlo lo abbiamo trasformato nel suo semicarbazone: la parte solida venne trattata a questo scopo in soluzione acetica con cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico; versando poi il tutto nell'acqua, si separò una sostanza oleosa, che dopo qualche

<sup>(1)</sup> L. Annalen, vol. 121; pag. 251.

<sup>(2)</sup> Paternò e Chieffi, Gazz. chimica, 39, II, pag. 429.



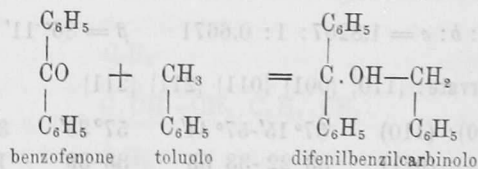
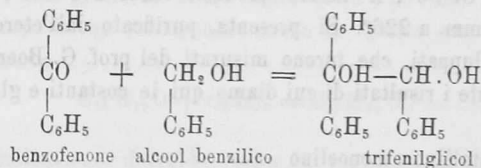
tempo divenne cristallina; seccata nel vuoto ed estratta ripetutamente a freddo con etere, rimase indietro una polvere che purificata dall'alcool venne riconosciuta pel semicarbazone del benzofenone (p. f. 168°). La parte asportata dall'etere e purificata dall'alcool fondeva a 52°. Essa aveva la composizione



È assai probabile che questo idrocarburo sia identico al *dibenzile* scoperto pure da Cannizzaro e Rossi (1), pel quale questi autori danno il punto di fusione 51,5-52°,5.

Il residuo della distillazione è una materia resinosa (20 gr.) che ripresa con etere e, dopo eliminato questo, umettata con alcool metilico a poco a poco cristallizza. Essa venne digerita a freddo con etere petrolico, che ne asportò la parte resinosa, ed il residuo (10 gr.) purificato dall'etere petrolico bollente. Si ottennero così prismetti raggruppati, che fondevano a 88-89°; a 11 mm. la sostanza bolle senza scomporsi a 222°. Essa è il *difenilbenzilcarbinolo* (2) che in questa reazione è stato ottenuto anche dal prof. Paternò (3) col punto di fusione 79-82°.

Come si vede l'azione del toluolo sul benzofenone corrisponde a quella di quest'ultimo sull'alcool benzilico da noi descritta nella nostra quinta Nota (4). Anche in questo caso il benzofenone viene in parte ridotto a benzopinacone, ma si forma inoltre un prodotto di addizione: il trifenilglicol di Gardeur.



A questo tipo appartengono anche le altre reazioni studiate dal prof. Paternò, di alcune delle quali diremo più avanti, e cioè la formazione dei prodotti che si ottengono dal benzofenone rispettivamente coll'etilbenzolo.

(1) L. Annalen, vol. 121, pag. 250 e Beilstein II, 232 e Ergängüns band II, 112.

(2) Vedi C. Hell e Fr. Wiegandt, che danno il p. f. 88-89° corrispondente al nostro. Berichte, 37, pag. 1430.

(3) loc. cit.

(4) Questi Rendiconte, vol. 12, II, pag. 235 e Gazzetta chimica 34, II, pag. 132.

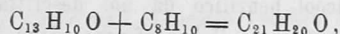
col propilbensolo, col raxilolo, col difenilmetano, coll'acido  $\alpha$ -toluico (<sup>1</sup>), che nel caso più semplice corrispondono all'azione dell'acetone sull'alcool metilico da noi recentemente descritta (<sup>2</sup>). Anche il prodotto di addizione ottenuto dal Benrath (<sup>3</sup>) dalla chinaldina e l'aldeide benzoica si forma per un simile processo. Non ci sembra però giustificato il concetto che più o meno chiaramente traspare dalle recenti pubblicazioni del prof. Paternò, che cioè le reazioni fotochimiche da lui descritte siano essenzialmente diverse dalle nostre.

*Benzofenone ed etilbensolo.* — Alla luce venne esposta una soluzione formata da 45 gr. di benzofenone e 70 di etilbensolo, che fu elaborata in modo analogo al caso precedente. Si separarono 22 gr. di benzopinacone. La parte liquida distillata con vapore acqueo dette oltre all'etilbensolo inalterato, un prodotto solido, che purificato dall'alcool si presentò in grossi cristalli fondenti a 128-129°. Esso è l'idrocarburo.



ottenuto dal prof. Paternò (<sup>4</sup>) pel quale dà il punto di fusione 124-125°.

Della parte che resta indietro, col trattamento già descritto, abbiamo separato il prodotto d'addizione



che è stato pure osservato dal prof. Paternò. Egli dà per questo corpo il punto di fusione 87-90°; il nostro prodotto fonde a 88-90°, e bolle, alla pressione di 11 mm. a 226°. Si presenta, purificato dall'etere petrolico, in cristalli bene sviluppati, che furono misurati del prof. G. Boeris. Egli ci comunica gentilmente i risultati di cui diamo qui le costanti e gli angoli fondamentali:

Sistema cristallino: monoclinio

$$a : b : c = 1,8207 : 1 : 0,6671 \quad \beta = 86^\circ 11'$$

Forme osservate: {110} {001} {011} {211} {211}

|                        |                   |         |    |
|------------------------|-------------------|---------|----|
| (110): ( $\bar{1}10$ ) | 57° 15' - 57° 44' | 57° 33' | 32 |
| (011): (011)           | 33 22 - 33 55     | 33 39   | 12 |
| (001): (110)           | 87 41 - 88 27     | 88 10   | 14 |

Anche noi riteniamo che questo corpo sia un carbinolo, di cui però in considerazione delle ricerche del prof. Paternò non abbiamo studiato ulteriormente la costituzione; diremo soltanto che per riscaldamento in tubo a 300°

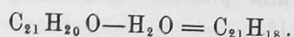
(<sup>1</sup>) loc. cit. e Rendiconti Soc. chimica italiana, II, vol. 1, pag. 301.

(<sup>2</sup>) Questi Rendiconti, vol. 19, II, pag. 364.

(<sup>3</sup>) Journal für praktische Chemie N. F. vol. 73, pag. 384.

(<sup>4</sup>) loc. cit.

esso si scinde in parte nei componenti, ma dà inoltre un idrocarburo cristallizzato in tavole rombiche, dal punto di fusione 88°, che ha la composizione



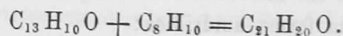
*Benzofenone e paraxilolo.* — La soluzione di 70 gr. di benzofenone in 100 di paraxilolo esposta durante i mesi estivo-autunnali, si comporta come la precedente. Abbiamo anche qui separato in notevole quantità (61 gr.) il benzopinacone. La parte liquida dà in corrente di vapore un distillato, in cui è contenuto un idrocarburo della formola



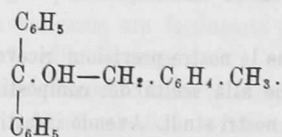
che, purificato dall'alcool metilico, si presenta in squamette fusibili a 82-83°; prodotto pure ottenuto dal prof. Paternò col punto di fusione 85-86°. Esso è identico, come egli fa giustamente osservare, al *dimetildibenzile* di Moritz e Wolfenstein (<sup>1</sup>).

Il residuo della distillazione con vapore acqueo, d'aspetto resinoso, subì lo stesso trattamento quale venne descritto pel prodotto che si ha col toluolo, cioè prima con alcune gocce di alcool metilico e poi, sempre a freddo, coll'etere petrolico. La resina si scioglie in parte in quest'ultimo e resta indietro una polvere bianca, che, purificata ripetutamente dall'etere petrolico bollente, si trasforma in una sostanza cristallizzata in rosette, fusibili a 113°. Distillata alla pressione di 24 mm., bolle a 258-260° e fonde a 113°.

La sua composizione corrisponde anche in questo caso a quella di un prodotto d'addizione



La sua costituzione dovrebbe esser la seguente, in analogia coi fatti finora accertati:



Ma noi non intendiamo insistere ulteriormente su questo argomento.

*Acetone e toluolo.* — Per ultimo accenneremo che anche l'acetone agisce alla luce col toluolo, lo studio in proposito non è però esaurito. Abbiamo esposto una soluzione di 58 gr. di acetone in 92 di toluolo durante i mesi di estate ed autunno. Il prodotto venne distillato prima a b. m. e poi a

(<sup>1</sup>) Questi autori danno per il loro prodotto il punto di fusione 82°. Vedi Berichte 32, 2532.

pressione ridotta. Resta indietro un residuo che dopo qualche tempo in parte cristallizza.

La parte volatile alla pressione di 35 mm. è formata precipuamente da toluolo bollente a 111°.

Il residuo venne liberato su piastra porosa dall'olio aderente e purificato dall'alcool. Si ebbero laminette fusibili a 52° della composizione del *dibenzile*,  $C_{14}H_{14}$ .

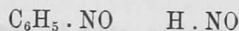
In questa ricerca siamo stati aiutati dal dott. Luigi Vecchiotti a cui porgiamo i nostri ringraziamenti.

**Chimica.** — *Azione dei nitroso derivati sui composti non saturi* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI, del dott. LUIGI ALESSANDRI e RAFFAELLO PEGNA.

Ancora qualche anno addietro venne accennato che la biossiammoniaca (2) al pari degli altri composti che l'azoto forma con l'idrogeno e con l'ossigeno può reagire anche sulle sostanze contenenti legami multipli.

Dobbiamo però subito dire che nello studio ulteriore di queste reazioni abbiamo incontrato delle difficoltà, le quali dipendono dalla natura dei prodotti che si formano ed in parte anche dal prezzo elevato delle sostanze che a tale scopo sono necessarie.

Per tale motivo, allo scopo di orientarci, in modo almeno approssimato, sull'andamento probabile della reazione ci siamo decisi ad eseguire alcune esperienze preliminari col nitrosobenzolo, il quale si può riguardare come l'etere fenico nella sua forma anidridica:



e con la quale anche in altre trasformazioni presenta una notevole analogia di comportamento.

Il caso ha voluto che le nostre previsioni ricevessero una conferma prima ancora che ci decidessimo alla scelta dei composti non saturi che dovevano formare l'argomento dei nostri studi. Avendo infatti preparato alcuni grammi di nitrosobenzolo lo racchiudemmo in un tubo da saggio con un tappo di gomma elastica; dopo qualche giorno il tappo si è rammollito ed in seguito divenne semifluido tanto da colare sul nitrosobenzolo sottostante. In seguito alle belle ricerche di Harries, la gomma elastica deve venir considerata come un composto contenente doppi legami: e come a suo tempo dimostrerà meglio

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Memorie Lincei (1905), pag. 83.