

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



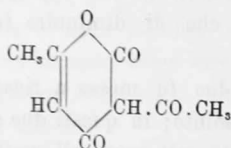
ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

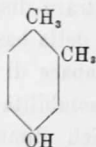
1910

Chimica. — *Sullo xilenolo dall'acido deidroacetico* (1). Nota di E. CARLINFANTI e A. GERMAIN, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

I recentissimi studi del Benary (2) sul fenilidrazione dell'acido deidraceutico hanno risolto definitivamente la controversa questione della formola di costituzione di quest'acido in favore di quella data dal Feist (3).



Ma, sia che si prenda come punto di partenza questa struttura, sia altra fin'oggi discussa, non si riesce ad avere una spiegazione adeguata del fatto segnalato dal Tivoli fin dal 1891 (4), che cioè tra i prodotti di decomposizione di quest'acido si formi lo xilenolo 1. 2. 4,



quando l'acido in parola si sottoponga alla distillazione secca con calce. Infatti, avendo questo fenolo i due metili in posizione orto, si sarebbe indotti ad ammettere la formazione di una catena a 4 atomi di carbonio  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ , la quale non potrebbe provenire che da condensazione di due gruppi  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ , liberatisi dall'acido deidraceutico. Tale condensazione, per la mancanza d'idrogeno, dovrebbe per lo meno sembrare poco plausibile, per quanto da una reazione pirogenica sarebbero da attendersi prodotti alquanto dissimili e più complessi del prodotto di partenza.

Abbiamo perciò ritenuto opportuno di sottoporre a nuovo esame il composto fenolico segnalato dal Tivoli, anche perchè la formazione dello xilenolo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farm. della R. Università di Roma.

(2) B. Berichte, 43, 1070.

(3) Ann. 257-253.

(4) Gazz. chim. 21, I, 414.

1.2.4 non ci è parsa dimostrata con il rigore necessario, essendosi determinato del composto in questione finora solamente la formola grezza  $C_8H_{10}O$ , il punto di fusione e la reazione cromatica col cloruro ferrico.

Noi intendevamo con questa ricerca di indagare altresì se fosse giustificata la supposizione del Tivoli, che cioè il composto in parola potesse originarsi dalla condensazione del solo acetone che si forma costantemente dall'acido deidracetico per azione degli alcali, o se non dovesse piuttosto attribuirsi specificatamente a trasformazioni subite dal derivato pirononico.

Possiamo dire subito che siamo riusciti a risolvere il problema postoci ed a chiarire il meccanismo col quale dall'acido deidracetico prende origine, in modo assai semplice, il prodotto aromatico che è veramente uno xilenolo, quantunque non quello sopra indicato.

---

Per la decomposizione dell'acido deidracetico abbiamo operato nelle identiche condizioni descritte dal Tivoli. L'acido seccato a  $100^\circ$  venne mescolato intimamente col quintuplo del suo peso di ossido di calcio, arroventato in precedenza. Il miscuglio fu distillato in stortine di vetro di Jena, in bagno di lega, non facendo superare di molto la temperatura di  $400^\circ$ . Impiegammo per ogni operazione 20 gr. circa di miscuglio, affinché il calore potesse diffondersi abbastanza omogeneamente nell'interno della massa. In prima fase notammo una leggera sublimazione dell'acido deidracetico che si raccoglieva sotto forma di aghetti nella curvatura del collo della storta; ma innalzando abbastanza rapidamente la temperatura si è potuto evitare quasi completamente questa piccola perdita.

La massa riscaldata diventa dapprima gialla per la formazione dello xantosale di calcio, poi brunastra; distillano dei liquidi mobili, ed in seguito alcune gocce di un liquido bruno accompagnato da fumi biancastri di odore fortemente fenolico.

Il peso del liquido raccolto fu di 52 gr. per ogni 200 gr. di acido deidracetico. Frazionatolo accuratamente per distillazione, si raccolsero le seguenti porzioni:

- I. — Il 64 % passante tra  $50^\circ$  e  $100^\circ$ , e costituito in massima parte da acetone.
- II. — Il 7 % tra  $100-200^\circ$ .
- III. — Il 3 % tra  $200-215^\circ$ .
- IV. — Il 17 % tra  $215-230^\circ$ .
- V. — Un residuo bollente sopra i  $230^\circ$ .

Prendemmo in esame solamente la porzione bollente tra  $215^\circ$  e  $230^\circ$ , poichè era quella che, secondo il Tivoli, doveva contenere lo xilenolo 1.2.4. Raffreddata convenientemente questa porzione, si separò, dopo alcuni giorni,

una massa cristallina che venne raccolta su filtro, aspirando alla pompa il liquido aderente; venne poi lavata la parte cristallina con alcune gocce di alcool diluito. Evaporate le acque madri, si raccolse nuovo prodotto cristallino; il reddito fu scarso non potendosi ottenere complessivamente che il 2-3 % dall'acido deidracetico impiegato. La sostanza così ricavata, fondeva infatti come quella del Tivoli a 60-62°. Una porzione di questa, disciolta in alcool diluito, diede col cloruro ferrico la colorazione rossastra ricordata dal Tivoli, identica a quella dello xilenolo 1.2.4. Senonchè, si ottenne questo prodotto solido, per ricristallizzazione dall'etere di petrolio bollente tra 60-70°, sotto forma di aghetti sottili, bianchi, di splendore setaceo, il cui punto di fusione sali a 63-64° e rimase costante nelle successive cristallizzazioni. Praticata la reazione col cloruro ferrico sul prodotto così purificato, risultò negativa. Lo xilenolo 1.2.4 rimaneva così senz'altro escluso; tuttavia, per non lasciare dubbio alcuno, abbiamo anzitutto confrontato il nostro prodotto dal p. f. 63-64° con lo xilenolo 1.2.4 della casa Kahlbaum (p. f. 65°).

A parte l'aspetto diverso delle due sostanze, delle quali lo xilenolo 1.2.4 si presenta in ottaedri rombici, la prova del punto di fusione del miscuglio di entrambe provò che trattavasi di prodotti diversi; infatti il p. f. del miscuglio si abbassò di circa 30°.

D'altra parte la combustione ci dette dei valori corrispondenti perfettamente a uno xilenolo.

Gr. 0,1737 fornirono gr. 0,5006 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1283 di H<sub>2</sub>O.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> OH
C	78,59	78,69
H	8,20	8,20
O	13,21 (diff.)	13,11

Tra i 6 xilenoli isomeri, quello che mostra i caratteri da noi osservati per il prodotto di decomposizione dell'acido deidracetico, cioè punto di fusione a 64° e reazione negativa col cloruro ferrico, è lo xilenolo 1.3.5. Abbiamo confrontato pure direttamente queste due sostanze non solo, ma anche alcuni loro derivati che meglio si prestano a caratterizzarli, cioè i tribromo-, i trinitro-, ed i benzoil-derivati.

Abbiamo preparato lo *xilenolo simmetrico* necessario col metodo di Knoevenagel<sup>(1)</sup>. L'ottenemmo cristallizzato in aghi bianchi setacei, del tutto simili a quelli del nostro prodotto.

Il punto di fusione (64°) non ha variato, quando vi abbiamo mescolato il nostro fenolo a parti uguali.

(<sup>1</sup>) Ann. 281, 104.

I *tribromo-derivati* vennero ottenuti con acqua di bromo, secondo i suggerimenti di Knoevenagel (<sup>1</sup>); e, cristallizzati dall'etere di petrolio, si presentarono sotto forma di aghi finissimi bianchi, dal p. f. 164-165°. L'analisi del prodotto ricavato dall'acido deidroacetico diede il seguente risultato:

Per ogni 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8(CH_3)_2Br_3OH$
Br.	66,7	66,8

Per la preparazione dei *trinitro-xilenoli* si seguì il procedimento descritto da Knecht e Hibbert (<sup>2</sup>).

Il punto di fusione dei prodotti cristallini purificati fu di 106-7° invece dei 108° trovato dai suddetti autori.

I *benzoi-derivati* vennero preparati col metodo di Baumann (<sup>3</sup>). I cristalli separati dalle acque madri per compressione fra carta da filtro, avevano il punto di fusione a 24° che corrisponde a quello trovato da Behal e Choay (<sup>4</sup>).

*Carbammato*. — Oltre a ciò abbiamo preparato il fenil-carbammato del nostro xilenolo, il quale, per quanto ci consta, non è stato ancora descritto.

Si sciolsero gr. 0,5 di xilenolo *simm.*, in 5 cmc. di benzolo anidro e si aggiunse la quantità corrispondente (gr. 0,49) d'isocianato di fenile. Dopo 24 ore si ebbe un deposito cristallino, formato da aghetti lucenti, che vennero filtrati alla pompa e lavati con poco benzolo secco.

Il rendimento è del 50 % ed il prodotto si ottiene subito puro. Anche questo derivato si presta quindi bene per l'identificazione dello xilenolo 1.3.5.

Il p. f. del fenil-carbammato è sito a 148-9°.

Determinazione dell'azoto: gr. 0,2137 di sostanza diedero cm<sup>3</sup> 10,6 di N (t 20°-h 755), per cui:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_9OCONHC_6H_5$
N %	5,74	5,81

Assicurata l'identità del nostro fenolo con lo xilenolo 1.3.5, cercammo di chiarire la sua genesi tenendo specialmente conto della supposizione del Tivoli, che questa potesse attribuirsi alla condensazione del solo acetone, analogamente a quanto accade per i prodotti complessi: isoforone e xilitone.

Il Tivoli cercando di risolvere il quesito tenne lungo tempo a contatto l'acetone con la calce viva. Egli però non ottenne, a suo stesso dire, che

(<sup>1</sup>) Ann. 281, 122.

(<sup>2</sup>) B. Berichte 37, 3477.

(<sup>3</sup>) B. B. 19, 3218.

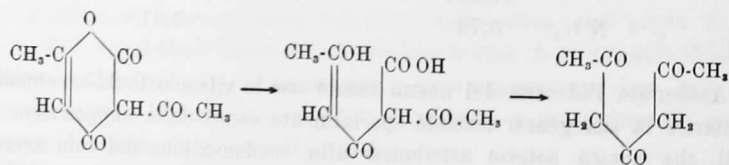
(<sup>4</sup>) Bull. Soc. Ch., XI, 602.

dell'ossido di mesitile e del mesitilene, liquidi bollenti rispettivamente a 130° e 163°.

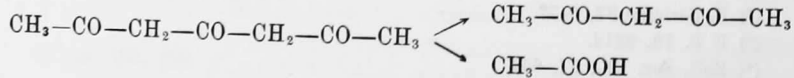
Noi invece pensammo di fare a questo proposito la seguente esperienza. Affinchè acetone e calce si potessero trovare a contatto a temperatura abbastanza elevata, distillammo in piccole storte di vetro di Jena e in bagno di lega un miscuglio di acetato di calcio e di ossido di calcio a parti uguali. Raccogliemmo in un palloncino il distillato e, frazionandolo, riuscimmo a separare poche gocce di un liquido oleoso giallastro, di odore aromatico, ma non fenolico, bollente tra 215-225°. Ora queste poche gocce davano col cloruro ferrico una intensa colorazione rossa, del tutto simile a quella che è descritta per lo xilenolo 1.2.4 ed osservata anche dal Tivoli per il suo fenolo solido. Tuttavia queste gocce oleose non contenevano alcun fenolo, poichè non si ottennero cristalli neppure per fortissimi raffreddamenti, nè con acqua di bromo si ottenne precipitato alcuno.

Da questa esperienza risulta in primo luogo che neppure noi da acetone nascente e calce abbiamo ricavato lo xilenolo in parola. Ma si arguisce inoltre che per la distillazione secca dell'acetato di calcio si formano sostanze oleose, bollenti ad alta temperatura che danno una colorazione rossa col cloruro ferrico e quindi possono trarre in inganno circa la presenza di un fenolo, se l'esame non è corredato da altre esperienze più decisive e caratteristiche. Spiegasi quindi come il prodotto fenolico solido del Tivoli abbia fornito la reazione cromatica, perchè non sufficientemente depurato, ed impregnato ancora da tracce di sostanza oleosa, formatasi nella distillazione dell'acetato di calcio che si origina costantemente dall'acido deidracetico per azione della calce.

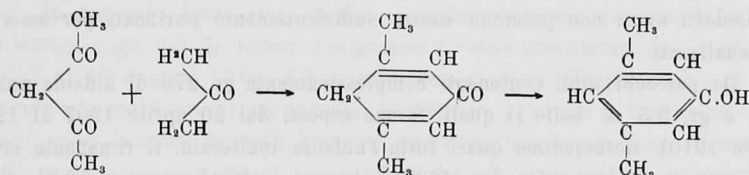
Riguardo poi alla genesi dello xilenolo 1.3.5, la spiegazione più plausibile è questa: l'acido deidracetico sotto l'azione della calce, come è noto, s'idrolizza dando l'acido acetiltriacetico; questo eliminando CO<sub>2</sub> si trasforma in diacetilacetone:



Ma il diacetilacetone è un composto poco stabile, che viene facilmente scisso per azione degli alcali e del calore in acido acetico ed in acetilacetone.



Quest'ultimo in presenza di calce si condensa con l'acetone derivante dalla decomposizione dell'acetato di calcio per dare lo xilenolo *simm.*, secondo questo schema:



Se tale interpretazione è esatta, si sarebbe dovuto ottenere lo stesso xilenolo simmetrico condensando con la calce direttamente i prodotti di decomposizione dell'acido deidracetico, cioè acetilacetone ed acetone.

L'esperienza ha pienamente confermato la nostra previsione. Attraverso ad un tubo a combustione, ripieno di ossido di calcio e riscaldato verso i 400°, facemmo passare una miscela di vapori di acetilacetone e di dimetilchetone, e raccogliemmo in un palloncino ben raffreddato il prodotto formato. Sottoponendo ad accurata distillazione quest'ultimo, potemmo isolare accanto a grandi quantità di acetone e un po' di acetilacetone inalterato, una piccola porzione di un liquido denso, bruno, di odore fenolico, bollente fra 215° e 230°. Essendo troppo difficile, a causa dell'esigua quantità di prodotto, di tentare la separazione del fenolo solido, cercammo d'identificarlo per mezzo del suo tribromo-derivato. A questo scopo si estrasse il liquido oleoso con acqua calda, in cui lo xilenolo è alquanto solubile, separandolo così dalle sostanze oleose e resinose insolubili; alla soluzione acquosa si aggiunse un eccesso di acqua di bromo. Si ottenne subito un precipitato fioccoso abbondante, di colore giallastro, che purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dall'etere di petrolio, si mostrò identico al tribromoxilenolo simmetrico dal P. F. 164-5°.

**Chimica.** — *Azione della luce sull'aldeide p-toluica in presenza di iodio* (1). Nota di L. MASCARELLI e G. RUSSI, presentata dal Socio G. GIAMICIAN.

Il comportamento dell'aldeide benzoica sotto l'azione della luce ed in presenza di iodio, già illustrato da uno di noi (2), ci indusse a studiare il contegno di altre aldeidi aromatiche nelle medesime condizioni. L'esame fu esteso a parecchie aldeidi, ma risultò che non tutte reagiscono in modo da

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei, 1910, I, 388 e 562.