

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.

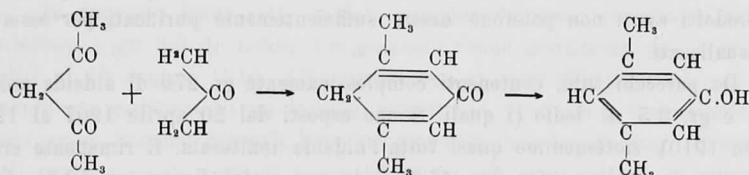


ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

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

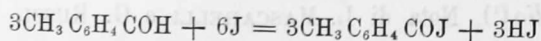
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

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

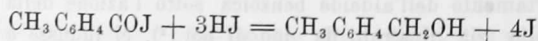
fornire una quantità sufficiente di prodotto da poter essere esaminato. Così, ad esempio, l'aldeide anisica si mostrò tanto tarda nel reagire (sebbene la esposizione alla luce solare abbia durato tre anni) che le piccole quantità di prodotti avuti non poterono essere sufficientemente purificati per essere poi analizzati.

Da parecchi tubi, contenenti complessivamente gr. 270 di aldeide anisica, e gr. 2,5 di iodio (i quali furono esposti dal 20 aprile 1907 al 12 aprile 1910), riottenemmo quasi tutta l'aldeide inalterata, il rimanente era costituito da acido anisico (gr. 46,2) e da una resina bruna (gr. 12,2) che per le sue proprietà non invitava a studiarla: l'etere di petrolio estrasse da questa resina una piccolissima quantità di olio e una sostanza solida, che, cristallizzata dall'alcool, era in piastrelle esili, madreperlacee, fondenti a 128-131°. Tanto l'olio quanto la sostanza solida erano in quantità troppo esigua per poter essere studiati ulteriormente.

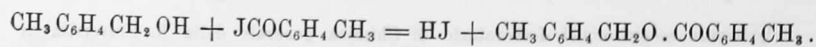
L'esame di altre aldeidi non è ancora ultimato, per cui ci limitiamo ad esporre il contegno dell'aldeide p-toluica. Può dirsi fin d'ora che esso è completamente simile a quello dell'aldeide benzoica. Difatti, potemmo isolare oltre ad una certa quantità di acido p-toluico, una sostanza solida dal p. f. 215°, che l'analisi elementare dimostrò convenirgli la formula bruta C_8H_8O e che la determinazione della grandezza molecolare parla in favore della formula tripla, così che noi riteniamo, che tale sostanza corrisponda al trimero, che già venne descritto nel caso dell'aldeide benzoica. Inoltre ottenemmo in maggior quantità un olio lievemente giallo, bollente a 213-217° e 15^{mm} che si mostrò essere toluato di p-toluile, non ancora descritto nella letteratura. Mentre nulla possiamo dire per ora sulla costituzione e sulla formazione del trimero fondente a 215°, perchè avuto in quantità scarsa (gr. 0,20) possiamo renderci ragione della formazione dell'etere toluico ammettendo anche qui, come già si fece per l'aldeide benzoica⁽¹⁾ che esso debba la sua origine alla formazione intermedia di ioduro dell'acido p-toluico. Lo iodio agendo sull'aldeide toluica potrà dare in quelle condizioni il ioduro dell'acido p-toluico e formare acido iodidrico secondo l'equazione:



poi una parte del ioduro reagendo coll'acido iodidrico potrà formare l'alcool p-toluico:



il quale, trovandosi in presenza di altro ioduro acido, darà origine all'etere:



(¹) Mascarelli e Bosinelli, Rend. Acc. dei Lincei, 1910, I, 562.

PARTE SPERIMENTALE.

In due tubi erano stati saldati complessivamente gr. 115 di aldeide p-toluica e gr. 0,9 di iodio; l'esposizione venne prolungata dall'8 maggio 1907 al 10 maggio 1910. All'apertura non si manifestò pressione; il contenuto era costituito di un liquido abbastanza scorrevole, fluorescente: in esso erano immersi cristalli bianchi, compatti, translucidi, ben sviluppati; tali cristalli erano ricoperti in qualche punto da una polvere microcristallina bianca opaca (assai poca). Venne separata per filtrazione la parte solida dalla liquida; quella, dopo lavata con poco etere che asporta l'olio inquinante, pesava grammi 16.

Parte solida. — Si isolarono meccanicamente le due specie di cristalli: quelli translucidi, meglio sviluppati e in maggior quantità, fondevano a 176°, temperatura a cui fonde l'acido p-toluico e di questo avevano tutte le proprietà. Invece la polvere microcristallina fondeva senza ulteriore purificazione a 198-205°. Questa sostanza, che si ottenne in piccola quantità (gr. 0,2), è praticamente insolubile a freddo in etere, alcool, acido acetico glaciale, poco a caldo: solubile in benzolo massime a caldo. Purificata dal benzolo si presentava in cristallini prismatici sottili, bianchi, del p. f. 215°. La determinazione del peso molecolare, fatta crioscopicamente in benzolo, diede i valori seguenti: 478, 453, che si avvicinano a quelli richiesti per un tetramero dell'aldeide toluica $(C_8H_8O)_4 = 480$.

Siccome una eventuale presenza di ossidrili nella molecola della sostanza in esame avrebbe potuto simulare un peso molecolare maggior del vero, e questo per la ben nota anomalia presentata dalle sostanze ossidrilate quando sono sciolte in benzolo, così volemmo accertarci del vero peso molecolare rifacendo la determinazione per via ebulliscopica in alcool etilico. Facemmo una sola misura, perchè la sostanza vi è poco solubile anche a caldo: il valore avuto concorda con quello di un trimero dell'aldeide toluica [trovato 339, calcolato per $(C_8H_8O)_3 = 360$].

Dalle determinazioni precedenti si potè recuperare facilmente la sostanza e di questa l'analisi elementare diede i numeri seguenti: % C 79,73; H 6,61; calcolato per C_8H_8O : C 79,97; H 6,70.

Parte oleosa. — Aveva forte reazione acida: venne distillata in corrente di vapor acqueo. Nel distillato passò un olio giallo (gr. 43) costituito quasi totalmente da aldeide toluica inalterata: si trattò con bisolfito sodico, il composto bisolfitico, lavato con etere, cedette a questo una piccola quantità di olio giallo bruno, che per l'esiguità venne trascurato.

La parte che non distillò in corrente di vapor acqueo era formata di una sostanza oleosa abbastanza scorrevole, che per raffreddamento non solidificava, ma si andava disseminando di piccoli cristallini (acido p-toluico).

Si riprese il tutto con etere, si lavò con carbonato sodico, si seccò su cloruro di calcio, si eliminò l'etere; il residuo oleoso venne sottoposto a distillazione frazionata nel vuoto. Dopo varie operazioni di frazionamento si raccolse la porzione bollente a 213-217° e 15^{mm}: questa però mostrò ancora di contenere quantità non lieve di alogeno; la purificazione fu piuttosto laboriosa; si riuscì dibattendo a freddo l'olio con soluzione diluita di carbonato sodico. Ciò nullameno non potemmo avere il prodotto perfettamente puro, perchè l'analisi elementare ci diede i seguenti risultati; % trovato C 80,79; H 7,01; calcolato per $C_{18}H_{16}O_2$ C 79,97; H 6,70.

Ad ogni modo noi riteniamo che si tratti di toluilato di toluile per le seguenti ragioni. Il peso molecolare per via crioscopica in benzolo diede: 242, 235, 233 calcolato per $C_{18}H_{16}O_2 = 240$.

La saponificazione del prodotto operata con soluzione alcoolica di potassa ci permise di isolare l'acido p-toluico, fondente, dopo cristallizzazione dall'acqua, a 176° e l'alcol p-toluico: quest'ultimo bolliva a 217-221° a pressione ordinaria e per raffreddamento si rapprendeva in una massa bianca, che cristallizzata dall'acqua fondeva a 58-59°.

Siccome il p-toluilato di p-toluile non è ancora stato descritto nella letteratura, così volemmo accertarci ulteriormente che il prodotto ora avuto fosse l'etere in parola preparando questo per via sintetica e confrontandone le proprietà. Applicammo perciò il metodo di Schotten-Baumann.

Quantità equimolecolari di cloruro dell'acido p-toluico (preparato da acido toluico e pentacloruro di fosforo) e di alcool p-toluico (ottenuto secondo il metodo di Cannizzaro) ⁽¹⁾ vennero dibattute a freddo con quantità sempre crescenti di soluzione di idrato sodico al 10 %, finchè scomparve l'odore del cloruro acido. L'olio così ottenuto venne, previo lavaggio in soluzione eterea, distillato a pressione ridotta: è difficile liberarlo completamente dalle ultime tracce di alogeno: bolliva a 224-228° e 20-21^{mm}. Esso era costituito da un liquido incolore, che per saponificazione diede nuovamente l'acido p-toluico e l'alcool relativo.

(¹) Liebigs Annalen, 124, 255.