

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Tenendo conto della relazione (11) queste formole possiamo scriverle:

$$\tau_1 = \frac{1}{(1 + a_2)(1 + a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1},$$

$$\tau_2 = \frac{1}{(1 + a_3)(1 + a_1)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_2},$$

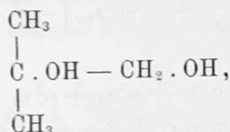
$$\tau_3 = \frac{1}{(1 + a_1)(1 + a_2)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_3}.$$

Si hanno dunque, almeno per i solidi isotropi, e per le tensioni principali, espressioni notevolmente semplici; le quali, per quanto è a mia conoscenza, non furono prima d'ora considerate.

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

Nella nostra XV Nota ⁽¹⁾ abbiamo trattato di alcune esperienze relative all'azione reciproca che si compie fra l'acetone e gli alcoli metilico ed etilico; la presente serve di complemento alle osservazioni allora descritte.

Acetone ed alcool metilico. — Queste due sostanze, per azione della luce, dànno segnatamente un prodotto di addizione, il *glicole isobutilenico* di Nevole



ma accanto a questo si formano altri composti, che l'anno scorso avevamo trascurato. Per renderci conto dell'intero andamento della reazione abbiamo ripetuto l'esperienza, utilizzando anche i residui di quelle precedenti.

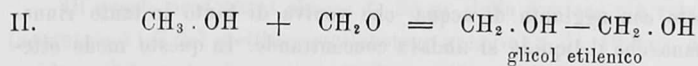
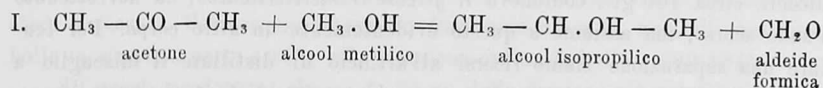
L'esposizione del miscuglio fatto nel rapporto di una parte di acetone per due di alcool metilico (400 c.c.), durò un anno all'incirca: dal 9 febbraio 1910 al 20 marzo 1911. Il liquido senza colore, debolmente acido, venne distillato a b. m. La parte volatile subì poi un ulteriore frazionamento, per cui si potè ottenere una porzione che passava intorno ai 70°. Questa fu trasformata in ioduro e si ebbe un prodotto da cui riuscimmo a separare l'*ioduro di isopropile*, dal punto di ebollizione 88-89°. Però, oltre che combinarsi all'alcool metilico, l'acetone aveva subito la riduzione ad

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 19, I, pag. 364 (1910).

alcool isopropilico. Erano dunque da ricercarsi anche le sorti dell'alcool metilico.

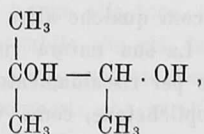
Il residuo della distillazione a b. m. (25,6 gr.) ha un lieve odore di aldeide formica: esso venne saturato con carbonato potassico ed il liquido separatosi, estratto con un miscuglio di alcool ed etere. Eliminato il solvente e distillato il resto frazionatamente, prima a pressione ridotta e poi a quella ordinaria, abbiamo potuto separare dal *glicole isobutilenico*, che passò a 177-180°, formando la parte maggiore del prodotto, una frazione superiore bollente fra i 185° e 200°. In questa frazione era contenuto il *glicole etilenico* ordinario, che ha il punto di ebollizione a 197° (1). Noi lo abbiamo riconosciuto per mezzo del suo *dibenzoato* che fonde a 73°. L'identità venne confermata oltre che dall'analisi, dal punto di fusione dei due campioni mescolati, che rimase a 73°.

La formazione del glicole etilenico, può, secondo il nostro avviso, essere interpretata nel senso che l'aldeide formica, prodottasi nella riduzione dell'acetone, si condensa coll'eccesso dell'alcool metilico ancora presente:



Anche nella reazione fra l'alcool etilico e l'acetone abbiamo osservato un analogo fenomeno.

Acetone ed alcool etilico. — Con le nostre esperienze dell'anno scorso abbiamo potuto ottenere e riconoscere fra le sostanze presenti nel miscuglio formatosi per l'azione dell'alcool etilico sull'acetone il *glicole trimetiletilenico* del Wurtz, che bolle a 177°:



ma già allora avevamo accennato alla necessità di ripetere lo studio della reazione per scoprirne l'intero andamento. Vogliamo subito aggiungere che in quella nostra Nota siamo incorsi in un errore di trascrizione che ora correggeremo.

Alla luce venne esposta in fiaschi saldati alla lampada una soluzione di 1250 cc. di acetone in 2500 cc. d'alcool etilico, dal 22 aprile 1910 al 16 gennaio di quest'anno. Il prodotto venne anzitutto distillato a b. m. con

(1) Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 260.

un apparecchio deflegmatore: incomincia a bollire a circa 60° ed il punto di ebollizione si innalza gradatamente fino a 80°. Le prime porzioni avevano un lieve colore giallo ed un odore pungente aldeidico; dopo avere cercato di concentrare questa sostanza con successivi frazionamenti nella parte più volatile, vi abbiamo fatto agire l'idrossilammina ed abbiamo ottenuto, in piccole quantità, un composto fusibile a 244° (a 236° in tubetto chiuso), identico alla diossima del *diacetile*, di cui Fittig⁽¹⁾ trovò il punto di fusione a 234°,5.

Anche questa volta, come nella reazione coll'alcool metilico, era da attendersi la presenza di alcool isopropilico; siccome il suo punto di ebollizione (84°) è poco diverso da quello dell'alcool ordinario, abbiamo trattato le ultime frazioni con iodio e fosforo e così ci è stato possibile di separare l'*ioduro d'isopropile* (p. eb. 89°,5) da quello di etile (p. eb. 72°,3). La presenza dell'*alcool isopropilico* fra i prodotti della reazione era però dimostrata.

Il residuo della distillazione, liberato in fine a pressione ridotta dagli alcoli, circa 100 gr., conteneva il *glicole trimetiletilenico*, da noi ottenuto l'anno scorso, ma assieme a questo evidentemente un altro corpo. Per tentare una separazione siamo ricorsi all'artificio di distillare il miscuglio a b. m. nel vuoto con aggiunta di acqua, che veniva di tanto in tanto rinnovata, man mano che il liquido si andava concentrando. In questo modo ottenemmo un distillato acquoso, in cui si era accumulata la parte più volatile.

Spostando il prodotto mediante il carbonato potassico dalla soluzione acquosa, si ebbe un liquido oleoso, che venne frazionato a 13 mm. di pressione. Esso bolliva a 80-82°, a pressione ordinaria a 177°, ed era identico al *glicole trimetiletilenico* da noi ottenuto l'anno scorso⁽²⁾. Il composto, così separato, non era però perfettamente puro, ma conteneva ancora dell'altra sostanza, meno volatile, che era rimasta precipuamente nel residuo della distillazione e forse ancora qualche altra piccola impurezza, che non siamo riusciti a riconoscere. La sua natura risulta però in modo evidente dal fatto che questa porzione per riscaldamento con acido solforico dà abbondantemente il metilisopropilchetone, come venne dimostrato già l'anno scorso.

La parte rimasta indietro nel frazionamento nel vuoto con l'acqua, liquido denso colorato in bruno, venne trattata anche essa con carbonato potassico e l'olio separatosi ripreso con etere e seccato. Frazionato a 13 mm. di pressione, passò per la maggior parte a 81-83°. L'analisi dimostrò che esso era meno ricco in carbonio dell'altro prodotto, ma evidentemente ancora

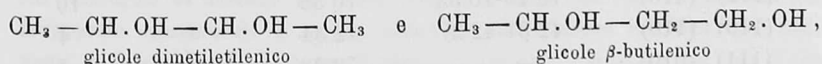
(1) Liebigs, *Annalen der Chemie*, vol. 249, pag. 204.

(2) Dalla nostra Nota, già citata, appare come se questo glicole fosse stato contenuto nella parte meno volatile del prodotto, invece l'analisi si riferisce alla frazione che era passata col vapore acqueo.

a questo mescolato. Dall'esperienza fatta coll'alcool metilico appariva assai probabile che in esso fosse contenuto un glicole butilenico, $C_4H_{10}O_2$, formatosi per condensazione dell'aldeide acetica con alcool etilico. In questo caso, per la minore differenza nei punti di ebollizione dei due glicoli, la separazione per frazionamento era impossibile, e però abbiamo dovuto ricorrere ad un artificio. Vogliamo confessare che questo punto delle ricerche ci ha tenuti per molto tempo perplessi: in varie riprese siamo tornati su questo argomento, senza venirne a capo, ma infine le difficoltà furono superate felicemente.

Supponendo che dei due glicoli presenti nel prodotto in esame quello trimetiletilenico subisca la trasformazione pinacolinica (in metilisopropilchetone) più facilmente dell'altro, abbiamo scaldato entrambe le frazioni, quella più e quella meno volatile, con acido solforico al 10% in tubo a 130°. Il contenuto del tubo che si separa in due strati, venne distillato fino ad eliminazione della parte oleosa, di cui diremo più avanti. Il residuo saturato esattamente con barite, dà per spostamento con carbonato potassico un nuovo liquido oleoso, più denso, solubile nell'acqua, che venne estratto con etere e seccato. Sottoposto ad accurato frazionamento a 11 mm. di pressione, bolle in massima parte a 83°; alla pressione ordinaria bolle a 180-184°.

Di questo prodotto si ebbero da 20 gr. della frazione più volatile: 4,4 gr. (accanto a 11,7 del metilisopropilchetone greggio) e da 19,2 gr. della frazione residua: 9,2 gr. (assieme a 8 gr. di metilisopropilchetone greggio). La presenza di un composto meno volatile del glicole trimetiletilenico (p. eb. 177°) era così dimostrata; le analisi peraltro, sebbene dessero numeri che accennavano alla formola di un glicole butilenico, $C_4H_{10}O_2$, non erano sufficientemente esatte e però il prodotto non ancora sufficientemente puro. Per accertarne la composizione e la costituzione ne abbiamo fatto i derivati benzoilici e quelli feniluretanicici coll'isocianato di fenile e lo abbiamo sottoposto ad ossidazione con acqua di bromo alla luce, seguendo una indicazione del Pechmann (1). Vogliamo dire subito che già dal punto di ebollizione appariva assai probabile, che nel nostro prodotto fosse contenuto il glicole dimetiletilenico, perchè dei due composti, che avrebbero potuto prendere origine dall'aldeide acetica e dall'alcool etilico:



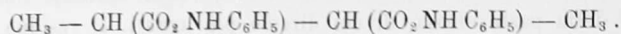
il primo bolle, come il nostro, a 183-184° ed il secondo a 203-204° (2). Ora, ossidando come fece il Pechmann per il glicole metiletil-etilenico, una parte del glicole bollente a 180-184° con acqua di bromo alla luce, si ebbe un

(1) Berichte, vol. 23, pag. 2427 (1890).

(2) Beilstein, 3ª ediz., vol. I, pag. 262.

composto volatile, giallo, dall'odore pungente, che, trattato con idrossilamina, dette la diossima del *diacetile*, dal punto di fusione 240°. In questo modo era provata anche la presenza del glicole dimetiletilenico fra i prodotti dell'insolazione del miscuglio di acetone ed alcool etilico.

Trattando la stessa frazione 180-184° con isocianato di fenile a b. m. e cristallizzando il prodotto dal benzolo in modo sistematico, abbiamo ottenuto due composti della stessa formola, l'uno, il meno solubile, fondente a 201-202° e l'altro a 175°, in quantità pressochè uguali. Però, dato il punto di ebollizione del nostro prodotto, che passò, come si disse, fra 180° e 184°, apparisce poco probabile la presenza di entrambi i due suaccennati glicoli butilenici ed è piuttosto da ritenere che i due feniluretani siano gli stereoisomeri racemico ed inattivo del glicol dimetiletilenico, che contiene due atomi di carbonio asimmetrici:



Anche con l'anidride benzoica ed il benzoato sodico si ebbero dalla frazione bollente a 180-184° due prodotti: uno solido che si separa dall'etere petrolico in grossi cristalli dal punto di fusione 77° ed uno liquido. La composizione del primo corrisponde alla formola: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$



Esso venne determinato cristallograficamente dal prof. Giovanni Boeris, che ci comunica quanto segue:

sistema cristallino monoclinico, $a:b:c = 0,4170:1:0,3337$; $\beta = 69^\circ 6'$.

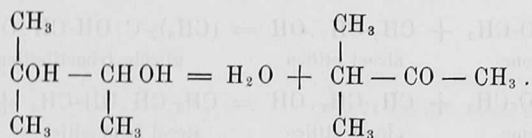
Forme osservate: $\{110\} \{\bar{1}\bar{1}1\} \{001\} \{010\}$.

angoli	limiti	medie	calcolato	n
$(\bar{1}\bar{1}1): (001)$	48° 25' - 48° 48'	48° 35'	*	6
$(001): (110)$	70° 19' - 70° 53'	70° 35'	*	10
$(110): (1\bar{1}0)$	42° 31' - 42° 37'	42° 34'	*	4
$(\bar{1}\bar{1}1): (010)$	— —	73° 23'	73° 13'	1

La parte liquida da cui venne separato il composto ora descritto, venne ripetutamente frazionato alla pressione di 16 mm. e si raccolse la parte principale, che bolliva a 217-218°. L'analisi peraltro non dette buoni risultati.

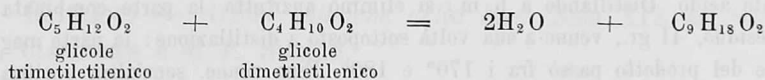
Il liquido, a cui venne più sopra accennato, che si ebbe a canto al glicole butilenico nel trattamento del miscuglio di questo e di quello tri-

metiletilenico con acido solforico diluito, avrebbe dovuto essere costituito integralmente dal metilisopropilchetone formatosi secondo il noto schema:



Infatti una prova eseguita col glicole preparato secondo Wagner, scaldandolo con acido solforico al 10% a 130° in tubo, dette *integralmente* il suddetto chetone. Con nostra meraviglia, invece, il prodotto in esame non aveva un punto di ebollizione costante. La parte più volatile passava segnatamente a 93-95° (il metilisopropilchetone bolle a 93°,5 o 95°)⁽¹⁾, ma vi era altresì una proporzione meno volatile, che distillava a 147-150°. Per separare il composto che accompagnava il chetone, abbiamo trattato entrambe le frazioni con semicarbazide. La prima si combinò quasi integralmente, la seconda invece rimase quasi del tutto oleosa e si potè senza difficoltà separare l'olio per distillazione con vapore acqueo. La parte combinata era costituita dal semicarbazone del metilisopropilchetone, che fonde a 112°⁽²⁾. Dal distillato venne separato l'olio con carbonato potassico; sottoposto a distillazione, passò completamente a 149°.

L'analisi condusse alla formola C₉H₁₈O₂. Esso non contiene nessun gruppo etossilico ed è stabile al permanganato. Non ci sembra improbabile che possa essere riguardato quale un ossido misto dei due glicoli presenti:



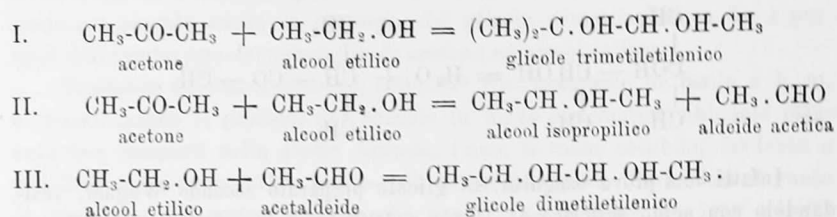
Riguardo alla sua provenienza, non è da escludersi che esso si sia formato nel trattamento con acido solforico, sebbene, come si è detto sopra, il glicole trimetiletilenico da solo, si trasformi, in analoghe condizioni, integralmente nel metilisopropilchetone.

Dalle esperienze ora descritte risulta dunque che per azione della luce sul miscuglio di acetone ed alcool etilico avviene una serie di reazioni perfettamente comparabili a quelle osservate con l'alcool metilico: per addizione si forma il glicole trimetiletilenico descritto l'anno scorso, poi l'acetone subisce a spese dell'alcool etilico una riduzione da alcool isopropilico; l'aldeide acetica formatasi in questa seconda reazione scompare quasi integralmente dal prodotto, perchè si condensa coll'alcool etilico rimasto inalte-

(¹) Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 998.

(²) Vedi la nostra Nota a pag. 366. (Questi Rendiconti, 19, I (1910)).

rato per formare il glicole dimetiletilenico. In formole, questi processi potrebbero essere espressi nel seguente modo:



Malgrado il nostro accurato esame non è naturalmente da escludersi che possano essersi formati anche altri prodotti a noi sfuggiti. L'anidride $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, menzionata per ultimo, non può essere per ora considerata quale sostanza derivante dall'insolazione.

Al diacetile corrisponderebbe nella frazione coll'alcoole metilico il glicosale e può darsi benissimo che esso sia stato presente in piccola quantità nel prodotto da noi esaminato.

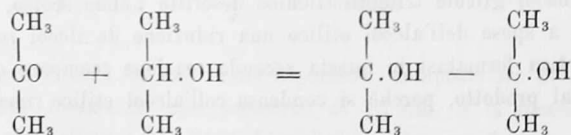
Acetone ed alcoole isopropilico. — In contrasto con le complicate reazioni ora descritte, quella che si compie per influsso della luce su questo miscuglio è assai semplice: non si forma essenzialmente che il prodotto di addizione che, naturalmente, è il *pinacone*.

Alla insolazione, dal 3 maggio dell'anno scorso al febbraio di quest'anno, fu esposta una soluzione a parti uguali d'acetone e di alcoole isopropilico, mezzo litro in tutto. Il liquido si mantenne senza colore e divenne lievemente acido. Distillando a b. m., si eliminò anzitutto la parte combinata; il residuo, 41 gr., venne a sua volta sottoposto a distillazione: la parte maggiore del prodotto passò fra i 170° e 180° . Essa venne, senz'altra purificazione, trattata con la quantità voluta d'acqua; i due liquidi si mescolarono con sviluppo di calore e per raffreddamento il tutto si rapprese in una massa cristallina. Questa, spremuta fra carta da filtro, fondeva a 47° ed aveva la composizione dell'idrato di *pinacone*,



che ha secondo Linnemann⁽¹⁾ il punto di fusione a $46^\circ,5$.

La reazione si era dunque compiuta in modo normale secondo lo schema:



(¹) Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 265.

Vogliamo aggiungere che il metiletiletone ha un comportamento diverso dall'acetone e che le relative esperienze saranno descritte in una prossima comunicazione.

Il contegno dell'acetone con i tre primi alcoli della serie grassa, fece nascere in noi il desiderio di rivedere le nostre antiche esperienze sull'acetofenone e sul benzofenone, descritte nella nostra prima Nota (¹). Noi avevamo osservato allora che per azione dell'alcool etilico alla luce questo si ossida ad aldeide acetica con la simultanea riduzione dei due chetoni aromatici a pinaconi; ci sembrò ora opportuno ricercare se a canto a questi processi non avvenisse anche, in piccola parte, l'addizione dell'alcool ai due chetoni.

A questo scopo venne esposta alla luce una soluzione di 10 gr. di *benzofenone* in 25 gr. di alcool. Il benzopinacone greggio ottenuto pesava in tutto 10,1 gr. Il liquido alcoolico, da cui si era separato il pinacone, non lasciò che un lieve residuo resinoso proveniente dall'aldeide acetica formata nella reazione.

Il benzofenone si trasforma dunque integralmente in benzopinacone; per l'*acetofenone* non siamo riusciti ad accertare la natura del composto, fusibile fra 80° e 90°, che si ottiene a canto al pinacone.

Per ultimo sentiamo l'obbligo di esprimere al laureando Fedro Pirani i nostri ringraziamenti per l'intelligente aiuto prestatoci in questa ricerca.

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

Anche in questa Nota ritorniamo su vecchie esperienze pubblicate fino dal 1901 (²), che si riferiscono all'azione dell'etere sui chetoni. Si formano coll'acetofenone e col benzofenone i relativi pinaconi, ma a canto a questi altri prodotti, che allora non abbiamo potuto riconoscere. Alle ricerche sui chetoni aromatici aggiungiamo ora quella sull'acetone.

Acetone ed etere. — Il miscuglio, nella proporzione di un volume di acetone per due di etere, non cambiò di aspetto per l'insolazione, prolungata per tutto il periodo estivo- autunnale. Venne anzitutto distillato a b. m. per eliminare le sostanze inalterate (da 35° e 60°), che si mantennero stabili al permanganato. Il residuo, 270 gr., fu indi sottoposto a distillazione col vapore acqueo.

La parte volatile, separata dall'acqua (210 gr.), subì un lungo ed accurato processo di frazionamento sistematico, per cui potè essere scissa prin-

(¹) Questi Rendiconti, vol. 10, I, pag. 98 (1901).

(²) Vedi la nostra prima Nota in questi Rendiconti, vol. X, I, pp. 101 e 102 (1901).