

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

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-

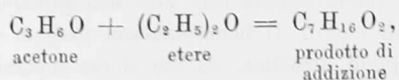
(¹) Questi Rendiconti, vol. 10, I, pag. 98 (1901).

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

cialmente in due porzioni, delle quali la prima bolliva fra 80° e 83° (50 gr.) e la più elevata fra 138° e 149° (77,6 gr.).

La frazione inferiore conteneva assai poco acetone, svelabile a canto all'alcool isopropilico con la soluzione ammoniacale di iodio in ioduro ammonico (1), per cui potè essere impiegata per la eventuale ricerca del primo. Per trattamento con iodio e fosforo rosso si ebbero da 10 gr. di questa frazione, 21 gr. di *ioduro d'isopropile*, bollente a 89-90°. Così era dimostrata la presenza dell'alcool isopropilico fra i prodotti della reazione.

La frazione superiore, raccolta fra 138° e 149°, venne a sua volta sottoposta ad una ripetuta rettificazione, ma con poco successo, perchè la parte principale del prodotto bollente fra 138° e 141° non conteneva un unico prodotto. Le numerose analisi conducono alla formula:



ma non sono con questa sufficientemente concordanti. Tuttavia crediamo si possa ammettere che in questa frazione, bollente intorno ai 140°, sia contenuto un prodotto di *addizione dell'acetone con l'etere*, che sarebbe corrispondente a quello con l'alcool ultimamente descritto. Si potrebbe anzi supporre che la sostanza in parola sia l'etere monoetilico del glicole trimetilenico.

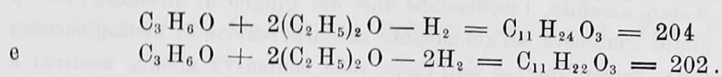


In favore di questa interpretazione parla il fatto, che scaldando il detto prodotto in tubo con acido solforico al 10 %, si ottenne il metilisopropilchetone, che venne riconosciuto per mezzo del suo semicarbazone fusibile a 112°. Non tutto il prodotto peraltro si trasforma nel chetone; rimane sempre una parte oleosa, che non si combina con la semicarbazide, ma di quest'olio non siamo riusciti a determinare la natura.

La parte del prodotto primitivo, rimasta indietro nella distillazione col vapore acqueo, venne spostata dal liquido acquoso, in cui in parte era sospesa, mediante salatura con carbonato potassico e l'olio separatosi riunito con la frazione più elevata della precedente distillazione. Sottoposto ad un rigoroso frazionamento a 14 mm. di pressione esso passava nel largo intervallo di temperatura fra 80° e 145°. La porzione principale venne raccolta in una successiva rettificazione a 20 mm. di pressione fra 109° e 112°. Come era da prevedersi, le analisi non dettero numeri soddisfacenti. Accennerebbero ad un composto complesso, con cui concorderebbe pure il peso molecolare, che in soluzione acetica risultò di circa 200. Evidentemente in questa parte

(1) P. Freer, Liebigs Annalen, vol. 278, pag. 129.

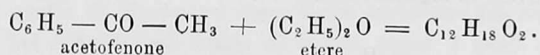
del prodotto deve essere contenuto il residuo corrispondente alla riduzione dell'acetone ad alcool isopropilico per azione dell'etere, e le seguenti formule potrebbero essere prese in considerazione:



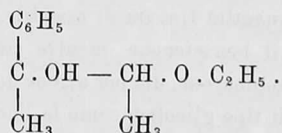
La questione peraltro non presentava per noi un interesse tale da meritare un ulteriore esame.

Acetofenone ed etere. — Questa esperienza è la ripetizione di quella già accennata nella nostra prima Nota (1). L'insolazione della soluzione di 50 gr. di benzofenone in 200 cc. d'etere assoluto durò dal 16 maggio 1910 al 21 febbraio 1911. Il liquido, che si mantenne quasi incolore, venne liberato dall'etere a b. m. ed indi distillato in corrente di vapore acqueo. Lentamente passa assieme all'acqua un olio, che, raccolto mediante estrazione con etere, pesava 15 gr. Per trattamento con semicarbazide si tolsero le piccole quantità di acetofenone inalterato che ancora conteneva e si sottopose il prodotto, così purificato, alla distillazione frazionata. La parte maggiore passò fra 245° e 250° e per l'analisi venne raccolta quella bollente a 247°.

L'analisi dimostrò trattarsi di un prodotto di addizione della formula:



Siccome a differenza dell'acetone, l'acetofenone non dà per ebollizione con acido iodidrico l'ioduro di metile, abbiamo potuto determinare l'ossietile col metodo di Zeisel, che si trovò concordante con la possibile formula:



La parte rimasta indietro nella distillazione con vapore acqueo è una materia prima (54,7 gr.) lievemente colorata in giallo, che contiene ossietile e dalla quale non siamo riusciti a separare l'acetofenonpinacone. La resina è senza dubbio un prodotto di ulteriore condensazione; distillandola alla pressione di 14 mm. si ottiene acetofenone ed anche il pinacone assieme ad altre sostanze resinose.

Benzofenone ed etere. — Nella nostra esperienza del 1901 abbiamo ottenuto oltre al benzopinacone una materia resinosa contenente ossietile (2).

(1) Questi Rendiconti vol. 10, I, pag. 102 e Gazz. chim. vol. 32, I, pag. 242 (1902).

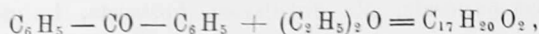
(2) Loc. cit.

Riprendendo ora questi studi siamo riusciti a separare anche in questo caso un prodotto di addizione analogo ai precedenti.

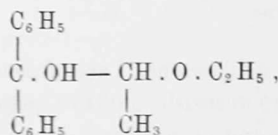
La soluzione esposta alla luce era composta di 50 gr. di benzofenone in 200 cc. d'etere assoluto, l'insolazione durò dal giugno al dicembre (1809). Il liquido giallo conteneva un'abbondante cristallizzazione di benzopinacone; separato questo, venne liberato dall'etere (che conteneva aldeide acetica) a b. m. e posto nel vuoto. Ripresa con etere petrolico, la massa in parte cristallina lasciò indietro dell'altro pinacone, in tutto 23 gr.

Nell'etere petrolico resta disciolta una resina molle, poco colorata in giallo, che liberata dal solvente venne distillata con vapore acqueo. Passarono lentamente delle gocce oleose, che stando a lungo in un luogo freddo si solidificarono parzialmente. La massa semisolida, raccolta su filtro e passata su piastra porosa, fonde greggia a 49°, non si combina con la semicarbazide; cristallizzata dall'etere petrolico e poi dall'alcool metilico diluito si presenta in prismetti senza colore, che fondono a 51°.

L'analisi dimostrò trattarsi qui pure di un prodotto di addizione.



che potrebbe avere la seguente formula:



alla quale corrisponde la quantità trovata di ossietile.

È rimarchevole che il benzofenone mentre con l'alcool si riduce alla luce completamente a benzopinacone, dia per azione dell'etere, assieme a questo, un prodotto di addizione di tipo glicolico come fa l'acetone.

La parte maggiore della resina sopra ricordata rimane peraltro indietro nella distillazione con vapore acqueo e da questo non siamo riusciti ad ottenere un composto ben definito. Anche allo stato di preparato greggio essa mostra di avere (in acido acetico) un peso molecolare alquanto elevato, 373, e tutto fa supporre che essa contenga un prodotto di condensazione più complesso di quello ora descritto; la sua formazione deve essere collegata a quella del benzopinacone.

Cogliamo infine l'occasione per esprimere anche questa volta i nostri ringraziamenti al laureando Fedro Pirani, che ci ha assistito in queste ricerche.