

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

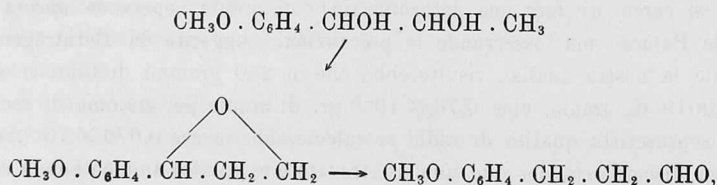
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sulla disidratazione dei glicoli dell'acetolo e dell'isosafrolo.* Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Nel 1906, Paolini, Luzzi, e Balbiano <sup>(1)</sup>, applicando all'isosafrolo  $(\text{CH}_2\text{O}_2) : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  la reazione con l'acetato mercurico, da Balbiano e Paolini già studiata su parecchie olefine <sup>(2)</sup>, osservarono che, a seconda delle condizioni di esperienza, prendeva origine ora il glicole corrispondente  $(\text{CH}_2\text{O}_2) : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , ed ora, invece, una anidride di questo,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Un'osservazione simile venne anche fatta da Bernardini e Balbiano, e da Cirelli e Balbiano, rispettivamente, per il metil-isoeugenolo <sup>(3)</sup>, e per l'asarone <sup>(4)</sup>, con la sola differenza che qui i due prodotti, cioè il glicole e la corrispondente anidride, si formavano simultaneamente, predominando ora l'uno (metil-isoeugenolo), ora l'altra (asarone).

Questi prodotti anidridici, formati nell'azione diretta del solo acetato mercurico, vennero subito riconosciuti come composti carbonilici, e furono isolati infatti dai detti Autori principalmente in forma di semicarbazoni. Ma, successivamente, alcuni dei detti composti carbonilici poterono venire isolati, già come tali, da Balbiano e Paolini <sup>(5)</sup> nell'azione del cloruro di zinco sui puri glicoli, e questi Autori credettero allora di poterli caratterizzare come aldeidi, inquantochè i loro prodotti davano con l'acido benzol-solfo-idrossammico di Piloty la nota reazione Angeli-Rimini. Così, il liquido oleoso bollente a  $135^\circ\text{-}140^\circ_{2\text{mm}}$ , da loro ottenuto nella disidratazione del glicole dell'acetolo, fu caratterizzato come aldeide p. metossi-idrocinnamica:



ed i prodotti ottenuti, analogamente, dai glicoli dell'isosafrolo e del metil-

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. it., 36, 268 (1906).

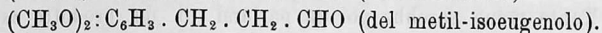
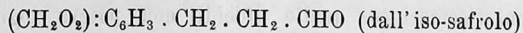
<sup>(2)</sup> " " " " 251 (1906).

<sup>(3)</sup> " " " " 276 (1906).

<sup>(4)</sup> " " " " 281 (1906).

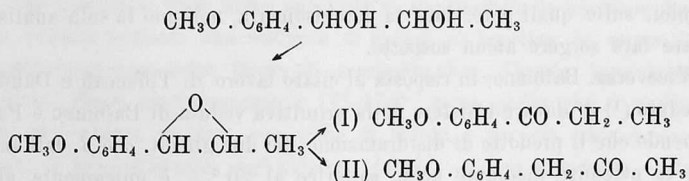
<sup>(5)</sup> " " " " 291 (1906).

isoeugenolo, furono del pari interpretati come altrettante aldeidi idro-cinnamiche:



A un simile modo di vedere è però contrario il risultato avuto più recentemente da Tiffeneau e Daufresne<sup>(1)</sup> trattando il glicole dell' anetolo con acido solforico al 20 %. Infatti, il prodotto di questa reazione è un chetone. Ciò risulta in modo evidente dal fatto che i punti di fusione dell' ossima e del semicarbazone coincidono esattamente con quelli indicati da Wallach<sup>(2)</sup> per i corrispondenti prodotti dell' anisil-chetone  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , e, ulteriormente, ancora da ciò, che il prodotto di Tiffeneau e Daufresne, nella reazione di Lieben, dà jodoformio e acido metossi-fenil-acetico  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , mentre, trattato con ossido d' argento, fornisce soltanto acido anisico, lo stesso acido, cioè, avuto da Wallach nell' ossidazione dell' anisil-chetone con ipobromito sodico. Inoltre, il prodotto di Tiffeneau e Daufresne deve anche essere esclusivamente chetonico, giacchè non dà alcuna colorazione col reattivo di Schiff per le aldeidi.

Ora, a proposito di così stridente divergenza fra gli Autori francesi e quelli italiani sopra citati, occorre subito dire che Balbiano e Paolini (loc. cit., pag. 291) avevano anche considerata la possibilità che i prodotti di disidratazione dei loro glicoli fossero dei chetoni: p. es., che il prodotto dall' anetolo fosse etil-anisil-chetone (I) oppure anisil-acetone (II):



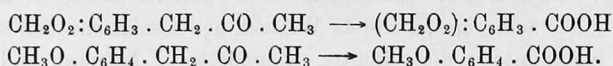
Soltanto, si concluse allora per la natura aldeidica di quei prodotti, avuto riguardo al fatto che essi davano la reazione Angeli-Rimini, la quale, come è noto, appartiene esclusivamente alle aldeidi.

Tale conclusione era però logicamente erronea, chè si estendeva più di quanto non consentissero i risultati delle esperienze. Il solo fatto di avere constatato la reazione Angeli-Rimini sopra prodotti con punto d' ebollizione compreso per lo più fra cinque gradi, non poteva invero autorizzare a ritenere quei prodotti come pure aldeidi; e finchè sopra di essi non si fosse fatta altra ana-

(1) Compt. Rend., 144, 1354 (1907).

(2) Annalen, 332, 317 (1904).

lisi che quella elementare, o altra reazione all'infuori di quella con l'idrosilammina o con la semicarbazide, è proprio evidente che la simultanea coesistenza di chetoni (isomeri con quelle aldeidi) non poteva logicamente escludersi. Tanto meno sarebbe poi da parlarsi di un prodotto *esclusivamente aldeidico*, quando si consideri, da un canto, che la reazione Angeli-Rimini, applicata ai prodotti di disidratazione di Balbiano e Paolini, ne lasciava sempre inalterata una quantità notevole, e dall'altro, che l'ossidazione, p. es., dei supposti prodotti aldeidici dall'isosafrolo e dall'anelolo, lungi dal condurre ai corrispondenti carboacidi, con lo stesso numero di atomi di carbonio, ossi-metilen-idrocaffeoico, e, rispettivamente, p. metossi-idrocinnamico, forniva, inverosimilmente, solo gli acidi piperonilico e anisico, proprio quelli, cioè, che appunto si ottengono, secondo Wallach (loc. cit., pagg. 325 e 333), nell'ossidazione dei chetoni, isomeri con le aldeidi anzidette:



Avuto riguardo a tutto ciò, e tenendo altresì conto che le condizioni adottate da Tiffeneau e Daufresne per la disidratazione del glicole dell'anelolo (riscaldamento con acido solforico al 20 %) non coincidono con quelle sperimentate da Balbiano e Paolini (riscaldamento a 130-140° con cloruro di zinco), l'idea più ovvia sulla natura dei prodotti ottenuti da questi ultimi sarebbe quella che essi non rappresentino nè dei puri chetoni, nè delle pure aldeidi, ma soltanto delle mescolanze di composti aldeidici e di composti chetonici, sulle quali però, data la loro isomeria, non può la sola analisi elementare fare sorgere alcun sospetto.

Viceversa, Balbiano, in risposta al citato lavoro di Tiffeneau e Daufresne, ha creduto <sup>(1)</sup> di dovere insistere nella primitiva veduta di Balbiano e Paolini, sostenendo che il prodotto di disidratazione dei due glicoli,  $\alpha$  e  $\beta$ , dell'anelolo, anche se ottenuto mediante acido solforico al 20 %, è unicamente aldeide p. metossi-idrocinnamica. Egli muove finanche agli Autori francesi l'appunto di non avere applicato al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini, giacchè allora essi « si sarebbero accorti che l'interpretazione, da loro escogitata, della « reazione, non regge all'esperienza, perchè il prodotto di disidratazione non « è un *chetone*, ma un' *aldeide* ».

Se, per le ragioni sopra discusse, io avrei già nel 1906 inclinato a considerare i prodotti miei e di Balbiano soltanto come miscugli di aldeidi e chetoni, tanto meno potevo ora condividere il modo di vedere di Balbiano, osservando, che il ragionamento su cui esso si fonda è logicamente difettoso, e che egli trascura d'altronde alcuni fatti, già resi noti da Wallach e dagli

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, XVII, 259 (1908).



stessi Tiffeneau e Daufresne, nei quali fatti si contiene la prova migliore che il suo prodotto (di disidratazione) dai glicoli dell'inetolo è sostanzialmente anisil-chetone. Così Balbiano, con i suoi recenti tentativi (loc. cit.), del resto infruttuosi, diretti ad ottenere sinteticamente l'aldeide p.metossi-idrocinnamica (che dovrebbe essere identica col suo prodotto di disidratazione), mostra di ignorare che quest'aldeide era stata già ottenuta da Fourneau e Tiffeneau (<sup>1</sup>). Ed è invece ben degno di nota che il semicarbazone di questa aldeide fonde a 184°, laddove il semicarbazone ottenuto da Balbiano dai suoi prodotti di disidratazione fonde solo a 175-176°. Tiffeneau e Daufresne non hanno mancato di rilevare questa discrepanza, giacchè anche nel lavoro di Balbiano e Paolini si trovava indicato, per il semicarbazone suddetto, presso a poco lo stesso punto di fusione, cioè 174-175°; ed anzi, Tiffeneau e Daufresne aggiungono che un tal punto di fusione è invece quello stesso indicato nella letteratura per il semicarbazone dell'anisil-chetone. Ma oltre a ciò, la p.metossi-idrocinnamaldeide di Fourneau e Tiffeneau, ossidata da Daufresne (<sup>2</sup>) con ossido d'argento, fornì il corrispondente carboacido a C<sub>10</sub>, fusibile a 101°, e non acido anisico, mentre, nelle medesime condizioni, il prodotto di disidratazione di Tiffeneau e Daufresne diede soltanto acido anisico. E soltanto acido anisico avevano parimenti ricavato Balbiano e Paolini nel trattamento analogo della loro supposta aldeide con ossido d'argento (loc. cit., pag. 295).

A questi risultati sperimentali Balbiano non contrappone recentemente nè alcun fatto nuovo, nè alcuna parola di critica, e soltanto egli crede di poter concludere che « il prodotto di disidratazione dei glicoli derivanti dall'inetolo è un aldeide, ed è l'unico prodotto che si forma », valendosi del seguente ragionamento. Dopo avere applicato al suo prodotto la reazione Angeli-Rimini, rimane indietro una sostanza di natura carbonilica, la quale si può facilmente recuperare sotto forma di semicarbazone. Questo semicarbazone ora ottenuto fonde identicamente a 175-176°, come quello che si ricava dal prodotto non ancora trattato con acido di Piloty, e per ciò, esso è, secondo Balbiano, il semicarbazone dell'aldeide. Infatti — egli aggiunge — anche l'olio, di natura carbonilica, che si recupera, per estrazione con etere, dal liquido in cui avvenne la reazione Angeli-Rimini, anche quest'olio, che dà semicarbazone fusibile a 175-176°, se viene trattato con acido di Piloty, fornisce, pur esso, acido idrossammico. È però molto facile vedere dove si nasconde il sofisma. Supposto infatti che il prodotto di Balbiano sia in maggior parte anisil-chetone, e solo in piccola parte l'aldeide isomera, p.metossi-idrocinnamica; e ammesso, inoltre, che una parte dell'aldeide possa sfuggire una prima volta — specialmente per il modo di operare — alla reazione Angeli-Rimini, il risultato non sarebbe diverso da quello che infatti ottiene

(<sup>1</sup>) Compt. Rend., 141, 662 (1905).

(<sup>2</sup>) Compt. Rend., 144, 1356 (nota).

Balbiano. Dopo che una parte dell'aldeide avrebbe reagito con l'acido del Piloty, rimarrebbe indietro tutto il chetone, ancora commisto tuttavia a una certa quantità di aldeide, e da questo olio residuale si avrebbe per ciò reazione tanto con la semicarbazide quanto con l'acido del Piloty. Il fatto che il semicarbazone di Balbiano, comunque preparato, o direttamente dall'olio di partenza, o da quello riottenuto dopo trattamento con acido di Piloty, e cristallizzato anche frazionatamente, mostra sempre il p. f. 175-176°, che è quello del semicarbazone dell'anisil-chetone, non ha nulla di strano, se l'aldeide contenuta nel prodotto di Balbiano è solo in piccola quantità, e se il suo semicarbazone non è così insolubile come quello dell'anisil-chetone.

Ognuno vede che, per potersi venire alla conclusione che Balbiano ha già tratto dalle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si ricupera, per estrazione con etere, dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma, principalmente, al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. Solo avendo reazione positiva su questo prodotto, si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico, a cui corrisponde un tal semicarbazone, è un'aldeide. Diversamente, non è affatto da escludere che nel prodotto di partenza, così come nell'olio recuperato dopo trattamento con acido di Piloty, coesistano in ogni caso *due* diverse sostanze: una, aldeidica, che dà la reazione Angeli-Rimini, ed una, chetonica, che fornisce un semicarbazone fusibile a 175-176°. E poichè, dunque, la natura aldeidica del prodotto di Balbiano non può ragionevolmente fondarsi che soltanto sulla reazione positiva con l'acido del Piloty, e non su quella con la semicarbazide <sup>(1)</sup>, così, l'insieme dei lavori francesi e italiani anzidetti tenderebbe piuttosto a discreditarla la reazione Angeli-Rimini; giacchè, in chi pensi che il prodotto di disidratazione avuto da Balbiano, e che egli considera come aldeidico in quanto reagisce con l'acido di Piloty, sia stato ottenuto dal glicole dell'acetolo proprio nelle condizioni nelle quali Tiffeneau e Daufresne hanno dimostrato, e inoppugnabilmente, che si forma invece anisil-chetone, può, seppure non formarsi la convinzione, almeno nascere il sospetto che la bella reazione di Angeli non sia esclusiva delle aldeidi, ma appartenga anche a qualche chetone.

Essendo interessato alla presente quistione come antico collaboratore di Balbiano, e non credendo, dopo quanto ho sopra discusso, di potere integralmente accettare la conclusione sulla quale egli di recente e da solo ha invece insistito, mi sono proposto il compito di esaminare più da vicino la natura dei prodotti carbonilici che, in varie condizioni, si ottengono disidratando i glicoli dell'acetolo e dell'isosafròlo.

<sup>(1)</sup> Chè anzi — come ho sopra rilevato — il semicarbazone descritto da Balbiano fonde a 175° come quello dell'anisil-chetone, e non a 184° come quello dell'aldeide p. metossi-idrocinnamica.

Così, in riguardo alla validità della reazione Angeli-Rimini, come caratteristica delle aldeidi, ho potuto completamente eliminare qualsiasi dubbio, e, in base ai risultati delle mie esperienze (<sup>1</sup>), posso senz'altro affermare che, nelle condizioni indicate da Tiffeneau per la disidratazione del  $\beta$ -glicole dell'agnetolo, si ottiene un prodotto che è veramente da considerarsi come *puro* anisil-chetone. L'ossima ed il semicarbazone di questo prodotto mi fondavano infatti, rispettivamente, a 65-66° ed a 195°, vale a dire, esattamente ai punti indicati nella letteratura per i corrispondenti prodotti dell'anisil-chetone. Il prodotto, da cui io ottenni tali derivati, *non dava* la reazione Angeli-Rimini.

Oltre a ciò, io sono in grado di chiarire la sorprendente discrepanza fra i risultati di Tiffeneau e Daufresne e le conclusioni di Balbiano. Essa è da spiegarsi semplicemente con ciò, che Balbiano, pur disidratando, come Tiffeneau e Daufresne, il  $\beta$ -glicole dell'agnetolo con acido solforico al 20 %, dovette, tuttavia, in fatto di *temperatura*, non trovarsi nelle medesime condizioni degli Autori francesi. Benchè le mie esperienze a questo proposito riflettano invece i derivati del glicole dell'isosafrolo, esse non sono, per questo, meno istruttive. Effettuando la disidratazione di questo glicole (15 gr.) con acido solforico al 20 % (50 cmc.), e riscaldando alcune ore (3-4) *soltanto a bagno-maria*, io ho ottenuto un prodotto che è da considerarsi come *puro* piperonil-chetone ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ):  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Esso *non dà* la reazione Angeli-Rimini, e, trattato con idrossilamina e con semicarbazide, fornisce due prodotti, fusibili, rispettivamente, a 87° e a 163°, cioè ai punti indicati (Wallach, loc. cit., pag. 317) per l'ossima e per il semicarbazone del piperonil-acetone. Il prodotto carbonilico rigenerato, per idrolisi, dal semicarbazone fondente a 163°, corrisponde inoltre in tutti i suoi caratteri al piperonil-acetone (<sup>2</sup>).

Se, invece, il glicole dell'isosafrolo si disidrata per riscaldamento con cloruro di zinco a 130°, o per ebollizione prolungata con acido solforico al 20 %, allora, accanto al chetone ora detto, che in ogni modo prepondera, si forma anche, costantemente, dell'aldeide. Questa si riconosce subito dal fatto che il prodotto immediato della disidratazione reagisce, in questi due casi, con l'acido del Piloty: ma la sua scarsa quantità (5 % circa) si deduce anche subito dal bassissimo rendimento in acido idrossammico, il quale rendimento non è imputabile a una reazione incompleta con il detto acido di Piloty, bensì unicamente al fatto che il prodotto principale della reazione è, in ogni caso, il piperonil-chetone. Difatti, dopo avere applicato al prodotto grezzo la rea-

(<sup>1</sup>) Queste verranno descritte estesamente nella Gazzetta chimica italiana.

(<sup>2</sup>) P. eb. 151°<sub>10</sub> mm.,  $d_{20} = 1,205$ ,  $n_D = 1,5428$  a 20°. Ossidato a bassa temperatura con ipobromito sodico, vale a dire nelle condizioni adottate da Wallach (loc. cit., pag. 333), fornisce con buon rendimento gli stessi prodotti indicati da questo Autore, cioè, acido piperonil-acetico fondente a 128°, e acido piperonilico fondente a 228°.

zione Angeli-Rimini, per estrazione con etere si ricava, e in quantità assai vicina a quella del prodotto di partenza impiegato, un olio che non addiziona affatto il nitrossile, e che, nel suo contegno, corrisponde esattamente al piperonil-acetone.

Un fatto simile deve certamente verificarsi anche nella disidratazione dei glicoli dell'acetolo, quando questa si effettui non per semplice riscaldamento con  $H_2SO_4$  al 20 %, ma per *prolungata ebollizione* con lo stesso acido, come Balbiano ha appunto fatto. E per ciò, ripeto, si comprende benissimo come allora, accanto all'anisil-chetone, preponderante, da Balbiano erroneamente scambiato per aldeide p-metossi-idrocinnamica, si formi anche una certa quantità di questa aldeide.

*Chimica.* — *Apparecchio a lavorazione continua per distillazioni frazionate nel vuoto.* Nota del prof. LUIGI FRANCESCONI e di EMILIO SERNAGIOTTO, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Botanica.* — *Sulla fioritura autunnale nell'Olea europaea L.* Nota di C. CAMPBELL, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Da tempo la mia attenzione si è fermata a considerare numerose piante di olivo che in determinate località e quasi costantemente, dopo la fioritura e fruttificazione primaverile, presentano una fioritura autunnale, con allegazione del fiore, e mancata maturazione del frutto per le contrarie condizioni della stagione.

Il fenomeno in sè, se non strano, presenta un certo interesse, e la necessità di seguirlo per qualche anno per studiarne la fenomenologia mi si presentò tosto, pensando che sarebbe stato utile estendere le osservazioni anche alle altre piante affini della famiglia delle *Oleaceae*. Ho potuto così accertare come la fioritura autunnale per quanto raramente, si presenti nel genere *Phyllirea*, e più facilmente nel genere *Ligustrum*, *Ligustrum vulgare* L.

Le prime notizie sulla fioritura autunnale nell'olivo devono indubbiamente cercarsi nel Petagna <sup>(1)</sup> che della 5<sup>a</sup> specie del genere *Olea*, dà la seguente descrizione:

“ 5<sup>a</sup> *Olea cajetana*, fol. ovato-lanceolatis, floribus racemosis, nobis.

<sup>(1)</sup> V. Petagna, *Institutiones Botanicae*, Tomus II, pag. 19. Neapoli, 1787.