

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

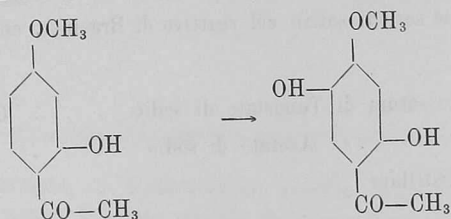
1911

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossidrochinone* <sup>(1)</sup>.  
 Nota V di G. BARGELLINI e S. AURELI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Comunichiamo in questa Nota una serie di ricerche che abbiamo fatte per preparare sinteticamente alcuni ossichetoni derivati dell'ossidrochinone, partendosi da composti meno ossigenati e cercando di introdurre direttamente un nuovo ossidrile fenico nella loro molecola. Abbiamo raggiunto questo scopo mettendo a profitto la speciale maniera di agire dei persolfati sopra i fenoli *in soluzione alcalina*.

È noto <sup>(2)</sup> che in queste condizioni *entra un nuovo ossidrile fenico in posizione para a quello già presente nella molecola: se la posizione para è occupata da qualche sostituyente, il nuovo ossidrile entra in posizione orto a quello che già vi si trovava*.

Ora, facendo agire noi un persolfato sull'etere 4-metilico del 2-4-diossiacetofenone (peonolo), si poteva avere speranza di giungere ad un etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone:



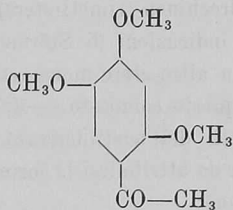
si poteva inoltre avere la maniera di constatare se per azione dei persolfati venisse o no ossidata anche la catena laterale, e si poteva infine osservare nello stesso tempo se il gruppo —O—CH<sub>3</sub> esercitasse qualche influenza direttiva sul nuovo ossidrile fenico che entra nella molecola, in modo da fargli prendere una posizione diversa da quella che ci si potrebbe aspettare secondo la regola generale sopra esposta.

Per azione del persolfato di potassio o di ammonio sul peonolo in soluzione alcalina nelle più diverse condizioni (a freddo o a caldo, per poche ore oppure per più giorni, in presenza o no di sali di ferro ecc.), noi ottenemmo sempre un *unico* composto della formula C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, fusibile a 164°, il quale è un etere monometilico di un triossi-acetofenone. Eterificando questo con solfato dimetilico, avemmo (insieme con un etere dimetilico C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> fusibile

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Elbs, J. pr. Ch. (2) 48, 179 (1893). D. R. P. 81068, B., 28, R., 666 (1895). D. R. P. 81297, B., 28, R., 692 (1895). D. R. P. 81298, B., 28, R., 693 (1895). Bamberger e Czerkis, J. pr. Ch. (2) 68, 480 (1903). Kumagai e Wolfenstein, B., 41, 297 (1908).

a 114°-115°) l'etere trimetilico del 2-4-5-trioossi-acetofenone, fusibile a 101°-102°,



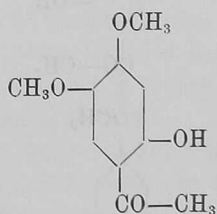
perfettamente identico a quello descritto da Bargellini e Avrutin <sup>(1)</sup> e da Reigrodski e Tambor <sup>(2)</sup>

Ciò dimostra che per azione del persolfato, il peonolo era stato trasformato in etere 4-metilico del 2-4-5-trioossi-acetofenone: cioè, secondo la regola generale sopra riportata, il nuovo ossidrile fenico era entrato in posizione para a quello già esistente nella molecola, senza che la presenza del gruppo —O—CH<sub>3</sub> in posizione 4 fosse di impedimento e senza che la catena laterale —CO—CH<sub>3</sub> venisse affatto ossidata.

Questa nuova maniera di sintesi del 2-4-5-trimetossi-acetofenone dal peonolo costituisce inoltre una chiara dimostrazione della formula di questo chetone, la cui costituzione, del resto, si poteva considerare come stabilita con sicurezza dalla sua ossidazione ad acido asaronico, eseguita da Bargellini e Avrutin.

Abbiamo già cominciato una serie analoga di esperienze, partendosi invece dal 4-metossi-2-ossi-propiofenone e seguendo la medesima via, per ottenere il 2-4-5-trimetossi-propiofenone e dare così una dimostrazione sicura della costituzione di questo chetone, che per altra via non ci è finora riuscita.

Riguardo all'etere dimetilico, fusibile a 114°-115°, ottenuto dall'etere monometilico per parziale eterificazione (insieme con l'etere trimetilico), crediamo giusto attribuire ad esso la formula di etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-trioossi-acetofenone

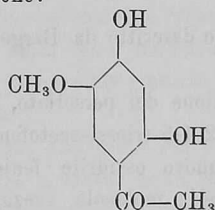


perchè da molti esempi che si ritrovano nella letteratura chimica, è da dedursi che gli ossidrili in posizione orto alle catene laterali sono quelli più difficilmente eterificabili.

<sup>(1)</sup> Bargellini e Avrutin, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 342 (1910).

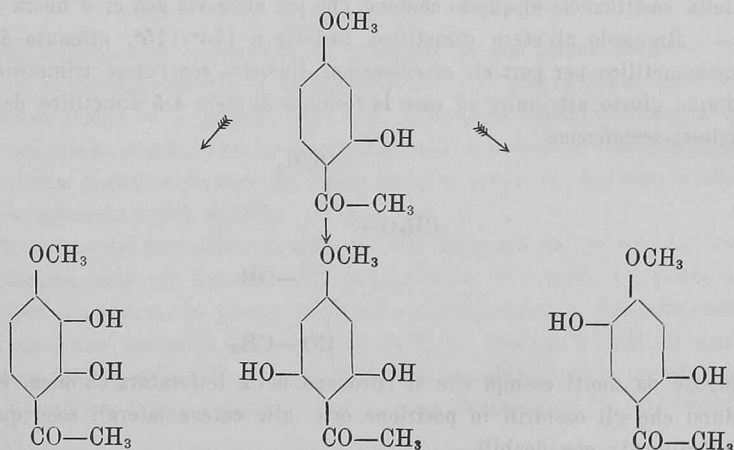
<sup>(2)</sup> Reigrodski e Tambor, B., 43, 1964 (1910).

Noi volemmo poi eseguire la saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone (preparato dall'ossidrochinon-trimetiletere) in soluzione acetica con HBr ( $d = 1,47$ ) secondo le indicazioni di Störmer <sup>(1)</sup>. Come prodotto *unico* della reazione ottenemmo un altro etere monometilico del 2-4-5-trioossi-acetofenone, fusibile a 166°. A questo composto — differente, anche per l'aspetto cristallino e per le proprietà dell'acetilderivato, dall'etere 4-metilico del 2-4-5-trioossi-acetofenone — è da attribuirsi la formula di etere 5-metilico dello stesso 2-4-5-trioossi-acetofenone:



e ciò d'accordo con le osservazioni di Störmer che notò che gli ossimetili in posizione orto e para alle catene laterali vengono saponificati facilmente, mentre una grande resistenza alla saponificazione offrono gli ossimetili che stanno in posizione meta.

È interessante notare che, facendo agire il perossido di sodio sulla soluzione alcalina di peonolo, tutto il peonolo resta inalterato, mentre per azione dell'acqua ossigenata sul peonolo in soluzione acetica, si ottiene una mescolanza di diversi composti che sono probabilmente tutti e tre gli isomeri teoricamente prevedibili (eteri 4-metilici dei trioossi-acetofenoni) che dal peonolo si possono avere per introduzione di un nuovo ossidril fenico nella molecola:



Continuiamo questo studio dell'azione dell'acqua ossigenata sul peonolo, che sarà oggetto di una prossima Comunicazione.

<sup>(1)</sup> Störmer, B., 41, 321 (1908).



PARTE SPERIMENTALE.

*4-metossi-2-ossi-acetofenone.* - Peonolo. — Fu preparato per azione del solfato dimetilico sul resacetofenone in soluzione alcalina. Distillato in corrente di vapore e poi cristallizzato dall'alcool diluito, fonde a 50°.

*Azione dei persolfati sul peonolo.* — In una soluzione di gr. 26 di idrato sodico in 200 cc. di acqua furono disciolti 10 gr. di peonolo, e vi fu aggiunta poi una soluzione di gr. 1 di solfato ferroso in 10 cc. di acqua, e infine a poco a poco una soluzione di gr. 35 di persolfato di potassio in 250 cc. di acqua. Il liquido, che diventò subito rosso-scuro, fu lasciato stare a temperatura ordinaria, agitandolo spesso e riscaldandolo leggermente a b. m. per qualche minuto ogni 12 ore. Dopo 4-5 giorni si acidificò con acido solforico diluito, e si distillò in corrente di vapore il peonolo che sempre, più o meno, resta inalterato. Dal liquido rosso-bruno, per raffreddamento, si depositò una sostanza cristallina di colore rossastro, che fu raccolta su filtro: dal liquido filtrato, estraendo con etere, si poté ottenere un'altra piccola quantità della medesima sostanza. La rendita è di circa 2 gr. quando si opera nelle condizioni sopra descritte.

Abbiamo provato ad adoperare più o meno persolfato; abbiamo usato il persolfato di ammonio invece che quello di potassio; abbiamo impiegato 5 gr. di solfato ferroso invece che un grammo solo; ma, in ogni modo, abbiamo ottenuto lo stesso prodotto, con rendita sempre minore. Provammo ancora a non aggiungere affatto solfato ferroso, oppure ad usare invece allume ferrico; riscaldammo la mescolanza dei reagenti per circa 1-2 ore a b. m.; rendemmo alcalino il liquido con ammoniaca invece che con idrato sodico o potassico; variammo insomma in mille modi le condizioni della reazione, ma sempre ottenemmo più della metà del peonolo inalterato e mai più di gr. 1-1 1/2 di prodotto. La rendita migliore l'avemmo nelle condizioni sopra descritte.

Il prodotto greggio della reazione fu fatto cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui l'avemmo infine in scagliette bianche, sempre con leggero colorito giallastro, col punto di fusione costante 164°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2472 : CO<sub>2</sub> gr. 0,5343 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1218.

Donde per cento, trovato : C 58,94 ; H 5,47.

Per C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

Questo *4-metossi-2-5-diossi-acetofenone* è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie a caldo nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra. La sua soluzione acquosa dà, con cloruro ferrico, una colorazione rossa.

*Acetilderivato.* — Fu preparato col metodo ordinario. Cristallizza dall'acqua bollente in piccoli aghetti bianchi fusibili a 118°-119°.

Fu seccato a 100° e analizzato.

Sostanza gr. 0,2136 : CO<sub>2</sub> gr. 0,4603 : H<sub>2</sub>O gr. 0,0997.

Donde per cento, trovato : C 58,77 : H 5,19

Per C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, calcolato : C 58,64 : H 5,26.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio: è quasi insolubile nell'etere di petrolio.

*Benzoilderivato.* — Cristallizzato dall'alcool diluito, è una polvere cristallina bianca-giallastra, fusibile a 215°.

*Eterificazione del 4-metossi-2-5-dioossi-acetofenone.* — Ad una soluzione di gr. 1 di sodio metallico in 50 cc. di alcool metilico furono aggiunti gr. 2 di 4-metossi-2-5-dioossi-acetofenone fusibile a 164°. Questo si disciolse subito con colorazione rossa-bruna. In questa soluzione furono versati 5 cc. di solfato dimetilico: si ebbe così viva reazione e forte riscaldamento. Quando questo fu cessato, si aggiunsero 100 cc. di soluzione di idrato sodico al 5 % e si fece distillare a bm. l'alcool metilico. Il liquido che rimase, dopo raffreddamento, fu estratto con etere. Nel liquido alcalino rimase disciolto l'etere dimetilico del triossi-acetofenone.

L'etere, distillato, lasciò come residuo una sostanza oleosa (gr. 0,5) che dopo pochi istanti diventò solida.

Fatta cristallizzare dall'acqua bollente, l'avemmo in aghetti bianchi fusibili a 101°-102°. Questa sostanza è perfettamente identica al 2-4-5-trimetossi-acetofenone, che Bargellini e Avrutin e anche Reigrodski e Tambor avevano preparato per azione del cloruro di acetile sull'ossiidrochinon-trimetilettere in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Fra le altre prove che facemmo per accertarne in maniera sicura l'identità, lo condensammo con aldeide anisica e con aldeide veratrica in soluzione alcoolica in presenza di KOH al 45 %, ricavandone i due corrispondenti calconi identici a quelli descritti da Bargellini e Avrutin, e cioè il 4-2'-4'-5'-tetrametossi-calcone, fusibile a 123°-124°, e il 3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone, fusibile a 158° (1).

*4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone.* — Il liquido, dal quale con etere era stato estratto il trimetossi-acetofenone, fu acidificato con acido solforico ed estratto con etere. Dopo aver distillato l'etere, rimase come residuo una sostanza solida rossastra, la quale fu fatta cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale. Per raffreddamento si depositò dal liquido filtrato una sostanza in bellissimi aghi bianchi, un po' giallastri. Dopo altre cristallizzazioni dall'acqua bollente, l'ottenemmo col punto di fusione costante 114°-115°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2430 : CO<sub>2</sub> gr. 0,5449 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1292.

(1) Nella indicata Nota di Bargellini e Avrutin, per errore di stampa, fu riportato il punto di fusione 155°.

Donde per cento, trovato : C 61,15 ; H 5,90.

Per  $C_{10}H_{12}O_4$ , calcolato : C 61,22 ; H 6,12.

Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone. La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione verde.

Questo *4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone*, in soluzione alcalina, per azione del solfato dimetilico, si trasforma in *2-4-5-trimetossi-acetofenone*, fusibile a  $101^{\circ}$ - $102^{\circ}$ .

*Acetilderivato*. — Cristallizzato da una mescolanza bollente di alcool e acqua a parti eguali, si ha in piccoli aghetti bianchi, fusibili a  $146^{\circ}$ - $147^{\circ}$ . La loro forma cristallina è caratteristica, perchè, osservati al microscopio, si vedono incurvati.

La sostanza fu seccata a  $100^{\circ}$  e analizzata.

Sostanza gr. 0,2057 :  $CO_2$  gr. 0,4567 ;  $H_2O$  gr. 0,1074.

Donde per cento, trovato : C 60,55 ; H 5,80

Per  $C_{12}H_{14}O_5$ , calcolato : C 60,51 ; H 5,88.

Questo acetilderivato del *4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone*, è poco solubile nell'acqua; più facilmente si scioglie nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

*4-4'-5'-trimetossi-2'-ossi-calcone*. — Gr. 1,3 di *4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone*, furono disciolti in 10 cc. di alcool insieme con gr. 1 di aldeide anisica. A questa soluzione furono aggiunti 3 cc. di soluzione di KOH al 45 %. Dal liquido, che si colorò intensamente in rosso aranciato, dopo due giorni di riposo a temperatura ordinaria, si depositò una sostanza cristallina di color rosso aranciato. Per aggiunta di circa 50 cc. di acqua, questa sostanza, che è probabilmente il sale di potassio del calcone, si disciolse completamente.

Facendo passare una corrente di  $CO_2$  nella soluzione, si depositò una sostanza oleosa giallo-rossastra che dopo poco tempo divenne solida. Fatta cristallizzare dall'alcool diluito, l'avemmo in aghetti rossi fusibili a  $130^{\circ}$ . Si scioglie facilmente nel benzolo e nell'alcool. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione gialla aranciata.

*Saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone con acido bromidrico*. *2-4-diossi-5-metossi-acetofenone*. — Gr. 3,6 di *trimetossi-acetofenone*, furono disciolti in 15 cc. di acido acetico e alla soluzione furono aggiunti 20 cc. di acido bromidrico ( $d = 1,47$ ). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo due ore di riscaldamento il prodotto della reazione fu gettato in circa 100 cc. di acqua: la soluzione acquosa fu neutralizzata con bicarbonato sodico e poi fu estratta con etere. L'etere svaporato, lasciò un residuo resinoso rossastro che fu disciolto nell'acqua e fatto bollire con carbone animale. Dal liquido filtrato, per raffreddamento, si depositò una bella sostanza cristallizzata in aghetti bianchi leggermente giallognoli, che furono purificati con altre cristallizzazioni dall'acqua bollente. Fonde a  $166^{\circ}$ .

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,1672 : CO<sub>2</sub> gr. 0,3618 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,0827.

Donde per cento, trovato : C 59,01 ; H 5,49.

Per C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

La sua soluzione acquosa si colora in rosso col cloruro ferrico.

*Acetilderivato.* — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Lunghi aghi bianchi, fusibili a 127°-128°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2242 : CO<sub>2</sub> gr. 0,4830 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1065.

Donde per cento, trovato : C 58,75 ; H 5,27.

Per C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, calcolato : C 58,64 ; H 5,26

Questa sostanza, oltre che per il punto di fusione, si differenzia nettamente anche per l'aspetto cristallino dal suo isomero, il derivato biacetilico del 2-5-diossi-4-metossi-acetofenone.

*Chimica fisica.* — *Numeri di trasporto e complessità molecolare* (<sup>1</sup>). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Si sa l'uso che dei numeri di trasporto elettrolitico può farsi negli studi sulla costituzione dei composti inorganici o sulle loro condizioni di esistenza. Colla presente Nota si mostrerà come, secondo i risultati di alcune recenti teorie, essi possono prestarsi pure a risolvere alcune questioni relative alla polimerizzazione di certi elettroliti.

È ben noto quel che si intende per numero di trasporto: dal punto di vista sperimentale esso esprime il rapporto fra la quantità di anione migrata verso il polo corrispondente sotto l'influenza di una data corrente, e la quantità di elettrolito (per lo più, nitrato di argento) che questa corrente ha decomposto nello stesso tempo (esprimendo, naturalmente, l'una e l'altra in equivalenti), mentre secondo la teoria molecolare esso rappresenta il rapporto fra la mobilità dell'ione a cui il numero si riferisce, e la somma delle mobilità dei due ioni. Se quindi indichiamo con  $n$  il numero di trasporto dell'anione, con  $Q$  gli equivalenti di argento deposti nel voltmetro, con  $g$  gli equivalenti di anione immigrato, che sono poi dati dal quoziente fra i grammi  $g$  di anione immigrato, e il suo equivalente  $e$ , con  $l_a$  ed  $l_c$  le mobilità rispettive dell'anione del catione, avremo le due relazioni:

$$(1) \quad n = \frac{q}{Q} = \frac{g}{eQ},$$

$$(2) \quad n = \frac{l_a}{l_a + l_c}.$$

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.