

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

fotografie preliminari con lo spettrografo a prismi, non avrei pensato di ottenerle con quello a reticolo.

Dopo queste considerazioni non restano che due ipotesi da avanzare: 1) le righe del Croze sono dovute a impurezze; 2) esse linee dipendono da particolari condizioni sperimentali.

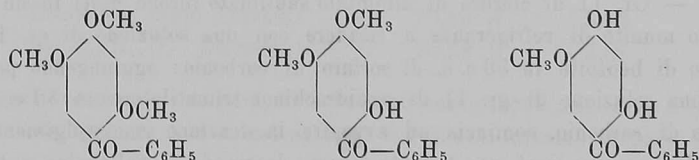
Nella 1<sup>a</sup> ipotesi è difficile dire di qual genere sia l'impurezza; se invece è vera la 2<sup>a</sup>, si può osservare che risulta dalla Nota del Croze che questi ha usato un capillare largo 3 mm.; è questa l'unica condizione sperimentale che, a quanto emerge da detta Nota, sia diversa da quella degli osservatori precedenti. Che tale circostanza possa da sola far ottenere risultati molto diversi è pochissimo probabile; tuttavia, siccome in tal caso sarebbe molto interessante vedere quali cambiamenti si possono avere nello spettro dell'idrogeno semplicemente mutando la larghezza del capillare, mi propongo di fare tra breve qualche esperienza in proposito.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* (1). Nota VI di G. BARGELLINI e ERMANNO MARTEGIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Argomento del nostro lavoro è la continuazione di una serie di ricerche sintetiche da qualche tempo incominciate in questo laboratorio per avere una più esatta conoscenza dei derivati dell'ossiidrochinone, specialmente quelli riferibili a tipi di sostanze organiche che più spesso si trovano in natura. Descriveremo in questa Nota i prodotti che abbiamo ottenuti per condensazione del cloruro dell'acido benzoico, del cloruro dell'acido anisico e del cloruro dell'acido fenilacetico coll'etere trimetilico dell'ossi-drochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Nel primo caso si forma un etere trimetilico di un triossi-benzofenone e contemporaneamente un etere dimetilico dello stesso triossibenzofenone: da queste due sostanze per saponificazione con H Br (d = 1,47) in soluzione acetica col metodo proposto da Störmer (2) abbiamo potuto ottenere un etere monometilico del medesimo triossi-benzofenone.

A queste tre sostanze (rispettivamente isomere della metilidro-cotoina, della idro-cotoina e della cotoina che si ritrovano nelle cortecce di Coto) crediamo giusto attribuire le formule seguenti:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

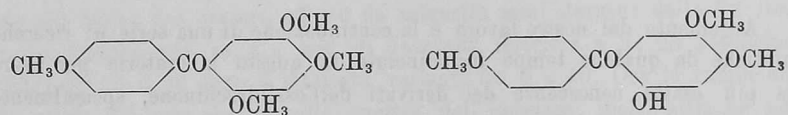
(2) Störmer, B., 41, 321 (1908).

perchè dagli esempî che si ritrovano nella letteratura chimica si può dedurre con sicurezza che ogni volta che in un anello benzenico contenente tre ossidrili o tre metossili in posizione 1-2-4-, entra una catena laterale, questa prende la posizione 5.

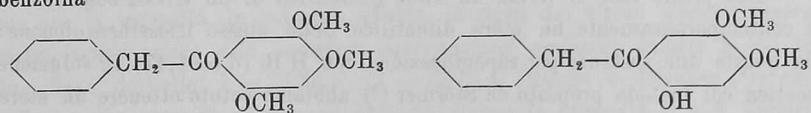
Nell'etere dimetilico (che nella reazione si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio sublimato) crediamo che sia libero l'ossidrile della posizione 2, per analogia con molte altre simili reazioni in cui dal cloruro di alluminio viene saponificato l'ossimetile in posizione orto alla catena laterale, benchè alcuni tentativi che noi abbiamo fatto per trasformare questo o-ossi-chetone in una  $\beta$ -fenil-cumarina, siano rimasti infruttuosi.

All'etere monometilico assegnamo la formula di 5-metossi-2-4-diossi-benzofenone, perchè Störmer notò che nelle saponificazioni con HBr, gli ossimetili in posizione meta alla catena laterale vengono saponificati con grande difficoltà al contrario di quelli che stanno in posizione orto o para.

Nella condensazione dell'etere trimetilico dell'ossidrochinone col cloruro dell'acido anisico abbiamo ottenuto un tetrametossi-benzofenone e contemporaneamente un ossi-trimetossi-benzofenone, ai quali, per ragioni analoghe a quelle sopra esposte, crediamo giusto attribuire le formule seguenti:



Eseguiamo poi la condensazione del cloruro dell'acido fenilacetico con l'etere trimetilico dell'ossidrochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato, ricavandone derivati della desossibenzoina e cioè, anche in questo caso, un etere trimetilico e un etere dimetilico della 2-4-5-trioossi-desossibenzoina



#### PARTE SPERIMENTALE.

*Reazione dell'ossidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido benzoico.* — Gr. 11 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino munito di refrigerante a ricadere con una soluzione di gr. 11 di cloruro di benzoile in 50 c. c. di solfuro di carbonio: aggiungendo poco a poco una soluzione di gr. 11 di ossidrochinon-trimetiletere in 50 c. c. di solfuro di carbonio, comincia ad avvenire la reazione con svolgimento di HCl. La reazione però non è molto vivace: lasciando il palloncino a temp. ordin. e agitando spesso, continua per molti giorni, mentre il cloruro di alluminio si trasforma poco a poco in una massa pastosa rossa. Poichè no-

tammo che si ottengono i medesimi prodotti dalla reazione, sia facendola avvenire a freddo, sia accelerandola con leggero riscaldamento a b. m. credemmo in generale preferibile riscaldare senz'altro a b. m. Dopo circa 6 ore non si sviluppa più HCl e la reazione si può considerare finita. Si decanta allora il solfuro di carbonio che contiene disciolte piccole quantità di cloruro di benzoile e di ossiidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione (1) e si decompone con acqua fredda acidulata con acido cloridrico la massa pastosa rosso-bruna che resta aderente alle pareti del palloncino. Si ottiene così un olio pesante rossastro che dopo breve tempo diventa solido: si separa per filtrazione e si lava, oppure si estrae con etere che si fa poi distillare. Il prodotto della reazione così ottenuto è costituito da una mescolanza di trimetossi-benzofenone e ossi-dimetossi-benzofenone.

Per separarli si riscalda per breve tempo a b. m. questa mescolanza con una soluzione di idrato sodico, in cui si scioglie soltanto l'ossi-dimetossi-benzofenone. La soluzione alcalina si estrae poi una volta o due con etere (per portarle via un po' di trimetossi-benzofenone che può essere rimasto disciolto nell'acqua), e infine vi si fa passare una corrente di CO<sub>2</sub> che fa separare l'etere dimetilico del triossi-benzofenone sotto forma di scagliette gialle brune. Questi due composti così separati allo stato greggio furono purificati come qui sotto descriveremo. Da 11 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere si hanno in media 7 gr. di etere trimetilico e gr. 2,5 di etere dimetilico.

*2-4-5-trimetossi-benzofenone.* — Nell'acqua fredda è pochissimo solubile mentre vi si scioglie discretamente a caldo e per raffreddamento si deposita cristallizzato in aghetti leggermente giallognoli. Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone dalla cui soluzione si deposita ben cristallizzato per aggiunta di acqua fino a intorbidamento. Si discioglie nell'acido solforico conc. con colorazione gialla aranciata.

Questo trimetossi-benzofenone fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente: l'ottenemmo infine in aghetti che hanno sempre un leggero colorito giallognolo, fusibili a 97°.

La sostanza, seccata in un essiccatore ad acido solforico nel vuoto fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2404	: CO <sub>2</sub> gr. 0,6215	: H <sub>2</sub> O gr. 0,1275
Donde per cento Trovato:	C 70,50	H 5,89
per C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Calcolato:	C 70,58	H 5,88

*Fenilidrazone.* — A gr. 1 di trimetossi-benzofenone sciolto in 10 c. c. di alcool fu aggiunta una soluzione di gr. 0,4 di fenilidrazina in poco acido

(1) Aggiungendo infatti a questa soluzione solfocarbonica un po' di cloruro di alluminio sublimato e riscaldando a b. m. si svolge HCl, e il cloruro di alluminio si trasforma nella solita pasta rossa, dalla quale si può ricavare altro prodotto della reazione.

acetico diluito. La mescolanza fu riscaldata a b. m. per circa 6 ore finchè, dopo aver fatto svaporare l'eccesso di alcool, cominciò a depositarsi il fenilidrazone bianco cristallino. Dopo raffreddamento fu filtrato e purificato facendolo cristallizzare più volte da molto alcool bollente nel quale anche a caldo è poco solubile. L'ottenemmo in scagliette bianche fusibili a 178-179°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2065 di sostanza dettero c. c. 14,4 di N misurati a 758 mm. e 22°.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$
N	7,84	7,73

È insolubile nell'acqua, discretamente solubile nel benzolo e nell'acetone, un po' più nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

*2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone.* — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e anche nell'acqua bollente: per averlo puro è meglio discioglierlo nell'alcool caldo ed aggiungere acqua fino a intorbidamento: si deposita a freddo in cristallini prismatici appiattiti gialli un po' verdastri. La sostanza pura fonde a 106-107°. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata. La soluzione alcoolica si colora con cloruro ferrico in verde giallastro.

Seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2463	: CO <sub>2</sub> gr. 0,6319	: H <sub>2</sub> O gr. 0,1157
Donde per cento Trovato:	C 69,97	: H 5,22
per $C_{15}H_{14}O_4$	Calcolato: C 69,76	: H 5,42

Questo etere dimetilico del triossi-benzofenone si può ottenere anche dall'etere trimetilico precedentemente descritto, riscaldando a b. m. per alcune ore la sua soluzione nel solfuro di carbonio con un egual peso di cloruro di alluminio sublimato e decomponendo poi con acqua la massa pastosa rossastra che è il prodotto della reazione.

Inversamente questo etere dimetilico si può trasformare in etere trimetilico riscaldandolo con ioduro di metile e idrato potassico oppure, più comodamente, aggiungendo solfato dimetilico alla sua soluzione nel metilato sodico. Queste due reazioni dimostrano gli stretti rapporti che esistono fra questi due composti, eteri dello stesso triossi-benzofenone.

*Acetilderivato.* — Una mescolanza di gr. 3,6 di etere dimetilico, gr. 7,2 di acetato sodico fuso e c. c. 36 di anidride acetica fu riscaldata a ricadere per alcune ore con una piccola fiamma. Il prodotto della reazione fu trattato con acqua in eccesso e riscaldato poi a b. m.: restò insolubile una sostanza scura resinosa.

Questa fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito da cui infine riuscimmo ad ottenere una sostanza pura cristallizzata in aghetti leggermente giallognoli fusibili a 108-110°. Questa sostanza è facilmente solubile nell'alcool, solubilissima in benzolo, in cloroformio e in acetone, poco solubile nell'acqua anche bollente. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Questo acetilderivato puro fu seccato a 100° fino a peso costante e analizzato:

Sostanza gr. 0,2382	:CO <sub>2</sub> gr. 0,5935	:H <sub>2</sub> O gr. 0,1153
Donde per cento Trovato:	C 67,96	:H 5,32
per C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> Calcolato:	C 68,00	:H 5,33

Riscaldando anche per 43 ore l'etere dimetilico del triossi-benzofenone con acetato sodico e anidride acetica ottenemmo sempre *soltanto* questo acetilderivato, senza mai poter osservare la formazione di un prodotto di condensazione cumarinico. Anche riscaldando l'acetilderivato con anidride acetica e poco cloruro di zinco fuso, riottenemmo l'acetilderivato inalterato.

*2-4-diossi-5-metossi-benzofenone.* — Gr. 5 di trimetossi-benzofenone furono disciolti in 25 c.c. di acido acetico glaciale, e alla soluzione furono aggiunti 40 c.c. di H Br (d = 1,47). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino con refrigerante a ricadere. Dopo tre ore di riscaldamento, il liquido che era diventato rosso bruno, restando sempre limpido, fu gettato in 150 c.c. di acqua: si depositò subito una sostanza giallastra di aspetto cristallino.

Questa sostanza è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente; si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, discretamente nell'acetone e nel benzolo, poco nel cloroformio. Fu purificata facendola cristallizzare dall'acido acetico per aggiunta di acqua e infine sciogliendola nell'alcool caldo; per raffreddamento si deposita in aghetti gialli fusibili a 183-185°.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2411	:CO <sub>2</sub> gr. 0,6063	:H <sub>2</sub> O gr. 0,1083
Donde per cento Trovato:	C 68,58	:H 4,99
per C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Calcolato:	C 68,85	:H 4,91

Trattando nella stessa maniera con H Br il 2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone in soluzione acetica, si ottiene lo stesso 2-4-diossi-5-metossi-benzofenone.

*Reazione dell'ossidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido anisico.* La reazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile,

usando invece 10 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 11 di cloruro dell'acido anisico e gr. 10 di cloruro di alluminio sublimato.

La massa pastosa di color rosso aranciato, che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile una sostanza oleosa rossastra che dopo breve tempo solidificò, la quale è una mescolanza di etere tetrametilico e di un etere trimetilico del 2-4-5-4'-tetraossi-benzofenone. Dopo aver separato per filtrazione questo prodotto greggio della reazione, i suoi componenti furono separati riscaldandolo per breve tempo a b. m. con una soluzione diluita di idrato sodico. Così rimase indisciolto l'etere tetrametilico, mentre l'etere trimetilico passò in soluzione dalla quale lo facemmo precipitare con una corrente di  $\text{CO}_2$ .

*2-4-5-4'-tetrametossi-benzofenone.* — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte nell'alcool bollente da cui si deposita in polvere cristallina bianca leggermente giallognola fusibile a 122-124°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2299	: $\text{CO}_2$ gr. 0,5702:	$\text{H}_2\text{O}$ gr. 0,1224
Donde per cento Trovato:	C 67,61	:H 5,91
per $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ Calcolato:	C 67,54	:H 5,99

La sostanza si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

*Fenilidrazone.* — Fu preparato in maniera identica a quella precedentemente descritta per il fenilidrazone del trimetossi-benzofenone. Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool bollente, nel quale anch'esso è poco solubile. Fonde a 173-174°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2105 di sostanza dettero c. c. 14,2 di N misurati n 757 mm. e 25°.  
Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$
N	7,45	7,14

Questo fenilidrazone è una polvere cristallina insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde.

*4-5-4'-trimetossi-2-ossi-benzofenone.* — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'acqua bollente contenente un poco di alcool. Aghetti gialli. Fonde a 127-128°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2433	: $\text{CO}_2$ gr. 0,5937:	$\text{H}_2\text{O}$ gr. 0,1245
Donde per cento Trovato:	C 66,55	:H 5,68
per $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Calcolato:	C 66,66	:H 5,55

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

*Reazione dell'ossidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido fenilacetico.* — Anche questa condensazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile, usando gr. 6 di ossidrochinon-trimetiletere, gr. 6 di cloruro dell'acido fenilacetico e gr. 8 di cloruro di alluminio sublimato. La massa pastosa di color verde che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile un olio pesante giallastro che fu estratto con etere.

Il residuo della distillazione dell'etere fu fatto digerire per un'ora circa con una soluzione diluita di idrato sodico, e questa soluzione fu poi estratta con etere.

L'etere, fatto distillare, lasciò un residuo di etere trimetilico della 2-4-5-trioossi-desossibenzoina, mentre nella soluzione alcalina restò disciolto l'etere dimetilico corrispondente, che fu separato per azione dell'anidride carbonica ed estratto con etere.

*2-4-5-trimetossi-desossibenzoina.* — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Giungemmo così ad ottenerlo in foglie bianche fusibili a 76-77°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2352	:CO <sub>2</sub> gr. 0,6161	:H <sub>2</sub> O gr. 0,1289
Donde per cento Trovato:	C 71,44	:H 6,09
per C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Calcolato:	C 71,32	:H 6,28

La sostanza è solubilissima nel cloroformio, nel benzolo, nell'acetone, meno nell'alcool. Si scioglie anche nell'acqua bollente, ma non si può ottenere da essa ben cristallizzata. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

*Fenilidrazone.* — Fu preparato in condizioni analoghe a quelle descritte per i precedenti fenilidrazoni. Questo fenilidrazone però non si deposita quando si fa svaporare l'eccesso di alcool e conviene farlo precipitare per aggiunta di acqua. Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito da cui si deposita come polvere cristallina giallognola fusibile a 142-143°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2014 di sostanza dettero c. c. 13,2 di N misurati a 756,5 mm. e 24°.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
N	7,60	7,44



Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua, facilmente solubile in alcool, benzolo, cloroformio, acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione giallo verdastra.

*4-5-dimetossi-2-ossi-desossibenzoina.* — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito, da cui potemmo infine ottenerlo in foglie bianche fusibili a 94°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2020	:CO <sub>2</sub> gr. 0,5210	:H <sub>2</sub> O gr. 0,1077
Donde per cento Trovato:	C 70,34	:H 5,92
per C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Calcolato:	C 70,58	:H 5,88

La sostanza è poco solubile nell'acqua anche bollente, molto facilmente solubile nell'etere, acetone, cloroformio, alcool, benzolo; a caldo si scioglie un poco anche nell'etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

**Chimica.** — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del « Bupleurum fruticosum ».* Nitrosocloruri<sup>(1)</sup>. Nota di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

I primi tentativi per ottenere dei composti dall'essenza del *Bupleurum fruticosum*, per mezzo dell'azione del cloruro di nitrosile, furono fatti nello scorso anno da uno di noi e G. Sanna (Gazz. Chim. It.).

In questi tentativi si seguì principalmente il metodo indicato dal Wallach (Ann., 253, pag. 110), al quale si portarono anche varie modificazioni; ma il prodotto della reazione non si riuscì ad isolare che in minima quantità, perchè si decomponeva subito, dando luogo, fra l'altro, alla formazione di un composto carbonilico, di formola C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, il cui semicarbazone fondeva a 197-198°.

Si attribuì questo insuccesso all'imperfetto frazionamento dell'essenza integrale, nella quale tutto faceva prevedere un grande numero di componenti, e probabilmente la presenza di più terpeni. D'altra parte, non si poteva fare a pressione ordinaria la distillazione frazionata di grandi masse di essenza, per la rapida polimerizzazione del suo costituente principale, nè cogli apparecchi finora in uso si poteva eseguire nel vuoto, perchè si prestano solo per piccole quantità; fu perciò da noi ideato e costruito un apparecchio (Rend. Acc. Lincei), che ci permise di ottenere l'intento, cioè di di-

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