

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 dicembre 1911.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Autoossidazioni I.

Da noi e da altri è stato più volte accertato che la presenza di ossigeno può esercitare una notevole influenza sulle trasformazioni fotochimiche dei composti organici: in questi ultimi anni abbiamo fatto una serie di esperienze in proposito, una parte delle quali forma l'oggetto della presente Nota.

Idrocarburi aromatici.

È stato osservato da Max Weger ⁽¹⁾ che alcuni idrocarburi aromatici, esposti alla luce in presenza di ossigeno ed acqua, acquistano reazione acida, ma non è a nostra cognizione che su questo argomento siano state fatte ricerche sistematiche ed esaurienti.

Noi abbiamo operato in matracci o in grandi bottiglie di vetro senza colore, i primi chiusi alla lampada, le seconde munite di turacciolo a tubo affilato e masticate, in cui erano contenute le sostanze in presenza di acqua e di una conveniente quantità di ossigeno. Dopo l'insolazione questo era in gran parte scomparso, per cui, nell'aprire i recipienti, si notava un'aspirazione.

⁽¹⁾ Berichte, 36, 309 (1903).

Gli idrocarburi esaminati furono il toluolo, i tre xiloli ed il cimene, che si ossidarono, dando i relativi acidi carbossilici come anderemo ora esponendo.

TOLUOLO. — In tre bottiglie da 4-5 litri piene di ossigeno, vennero esposti in ciascuna 20 gr. di toluolo con 20 gr. d'acqua dal 24 ottobre 1910, al 19 ottobre 1911. Alla fine dell'esposizione il liquido era ingiallito ed in due bottiglie si notava la presenza di una massa cristallina. Aprendo il tubetto affilato, si ebbe forte aspirazione. Il contenuto delle tre bottiglie ha nella parte acquosa forte reazione acida venne però neutralizzato con carbonato sodico ed indi estratto con etere in un apparecchio a rotazione.

Nella soluzione eterea passa il toluolo rimasto inalterato ed, in piccola quantità, l'aldeide benzoica formatasi nell'autossidazione. Quest'ultima venne riconosciuta, nelle porzioni che passavano sopra i 115°, per mezzo della reazione di Angeli e Rimini. Ottenemmo l'acido benzidrossammico, dal punto di fusione 128°. Rimini l'ebbe col punto di fusione 131-132° (1).

Il liquido alcalino, esaurito con l'etere, era colorato in giallo-bruno; acidificato con acido solforico, si intorbidò. Venne estratto nuovamente con etere, e dette un residuo cristallino, che aveva un forte odore di acido formico; il prodotto solido non era altro che *acido benzoico*: convenientemente purificato, fondeva a 119°.

Analisi:

Trovato	Calcolato per C ₇ H ₆ O ₂
C 68,48 H 5,12	C 68,84 H 4,91

Da 60 gr. di toluolo se ne ebbero 9,4, ciò che corrisponde ad un rendimento del 12%.

XILOLI. — Il trattamento fu per tutti e tre lo stesso. Il prodotto neutralizzato con carbonato sodico venne esaurito con etere; l'estratto etereo distillato frazionatamente e saggiato con la reazione di Angeli e Rimini. In tutti e tre i casi si ebbe risultato positivo; ma per la scarsa quantità delle aldeidi prodottesì, non potemmo analizzare i relativi acidi idrossammici. Il liquido alcalino colorato in bruno, e maggiormente quello proveniente da l'orto-xilolo, acidificato e nuovamente estratto con etere, dette gli acidi carbossilici greggi, che furono distillati in corrente di vapore. Si notò sempre la presenza di acido formico.

Paraxilolo. — In 5 bottiglie da 5 litri, riempite di ossigeno, contenenti ciascuna 8 gr. di *p*-xilolo e 100 d'acqua, si fece l'esposizione dal 10 aprile al 17 ottobre. Già dopo un mese notavasi la formazione di una massa bianca cristallina, che andò lentamente aumentando. Nell'aprire le bottiglie, si avvertì una forte aspirazione.

(1) Gazzetta chimica, 31, II, 87.

Gli acidi greggi ottenuti nel modo sopraindicato, pesavano 19 gr., corrispondenti ad un rendimento del 37%. Nella distillazione col vapore acqueo passò una sostanza cristallina, che, purificata dall'acqua, fondeva a 181°. È l'*acido paratoluico*, $C_6H_4CH_3COOH$, che cristallizza in aghetti bianchi e fonde, secondo Fischli, a 180°⁽¹⁾.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,55	H 5,91	C 70,59	H 5,89

Il residuo della distillazione depone della resina e poi, liberato da questa per raffreddamento, dei cristalli: essi sono in parte solubili nell'etere, acido *p*-toluico, in parte insolubili. Questi ultimi sublimano senza fondere e sono costituiti da *acido tereftalico*, ma in quantità insufficiente per l'analisi.

Metaxilolo. — Furono esposte all'insolazione due grandi bottiglie da 13 litri, ciascuna con 20 gr. di metaxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 25 ottobre. Anche in questo caso si era formata una massa cristallina, nuotante in un liquido giallastro. L'aspirazione era, anche questa volta, notevole.

Gli acidi greggi ottenuti, 15,9 gr. da 40 di *m*-xilolo, rappresentavano un rendimento del 31%. Per distillazione col vapore si ottenne l'*acido metatoluico*, che, purificato dall'acqua, si presentò in prismi senza colore, dal punto di fusione 111°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,24	H 5,94	C 70,59	H 5,89

Dalle acque di distillazione da cui si separarono i cristalli dall'acido metatoluico si ebbe, per estrazione con etere, una sostanza cristallina più fusibile, ma in quantità insufficiente per poterla riconoscere.

Il residuo della distillazione, liberato da piccole quantità di materia oleosa per filtrazione, deposita per raffreddamento una sostanza cristallina assai poco solubile anche nell'acqua bollente, da cui si ebbe in aghetti lunghi finissimi, che sublimavano senza fondere. L'analisi non ci dette numeri sufficientemente esatti, ma non v'è dubbio che trattisi dell'*acido isoftalico*.

Ortoxilolo. — In due bottiglie da 13 litri, piene di ossigeno, vennero esposti all'insolazione, in ciascuna, 20 gr. di ortoxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 6 novembre. Il liquido, dopo l'insolazione, era colorato in bruno più intensamente che non nei casi precedenti, e conteneva in sospensione una massa cristallina. Aprendo le bottiglie al tubetto affilato, si notò forte aspirazione.

⁽¹⁾ Beilstein, II, pag. 1340.

Gli acidi greggi, ottenuti nel modo già indicato, pesavano 13,6 gr., corrispondenti ad un rendimento del 26,5%. Il prodotto, colorato in rossastro, aveva un forte odore di acido formico. Per distillazione con vapore acqueo, si separarono diverse porzioni, ma tutte si dimostrarono identiche: purificandole dall'acqua bollente, si ebbero aghetti dal punto di fusione 107-108°. L'acido ortotoluico fonde, secondo gli autori, a 102°⁽¹⁾.

Analisi:

Trovato		Calcolato per C ₈ H ₈ O ₂	
C 70,38	H 5,96	C 70,59	H 5,89

Il residuo della distillazione, liberato da un poco di materia oleosa, non conteneva che piccola quantità dello stesso acido; non potemmo dimostrare la presenza di acido ftalico.

PARACIMOLO. — Alla luce vennero esposte 5 bottiglie da 5 litri, piene di ossigeno, contenenti ciascuna 15 gr. di cimolo e 100 di acqua, dal 13 aprile al 13 novembre. Dopo l'insolazione, in due di esse si notava la presenza di una sostanza solida: nell'aprirla, si ebbe in tutte aspirazione.

Il prodotto, che era fortemente acido, venne neutralizzato con carbonato sodico ed agitato con etere. La soluzione eterea dette un estratto oleoso, che venne distillato prima a pressione ordinaria e poi a pressione ridotta. La parte più volatile, fino a 200°, era formata da cimolo inalterato: quella raccolta nella distillazione nel vuoto (5 gr.) dette la reazione delle aldeidi di Angeli e Rimini, ma la quantità dell'acido idrossammico ottenuto era anche questa volta insufficiente per un ulteriore esame.

Dalla soluzione alcalina si ebbe, acidificando con acido solforico ed estraendo con etere, un prodotto che aveva un forte odore d'acido formico: esso pesava 23,3 gr., corrispondenti ad un rendimento del 25,3% del cimolo impiegato. L'ulteriore trattamento per la separazione dei diversi acidi che potevano essere presenti venne fatto anzitutto per distillazione con vapore frazionata. Il primo a passare fu l'acido paracuminico, C₆H₄.C₃H₇.COOH, che venne purificato dall'alcool diluito. Il nostro prodotto fondeva a 119°; Jacobsen dà il punto di fusione a 116°,5⁽²⁾. Si presentò in lunghi aghi bianchi.

Analisi:

Trovato		Calcolato per C ₁₀ H ₁₂ O ₂	
C 72,84	H 7,31	C 73,17	H 7,31

La parte meno volatile del distillato era formata da una piccola quantità d'una sostanza cristallizzata in aghetti bianchi, dal punto di fusione 165°, che si mantenne costante anche dopo purificazione dall'alcool diluito. Il composto

⁽¹⁾ Beilstein, II, pag. 1329.

⁽²⁾ Beilstein, II, pag. 1385.

fu riconosciuto identico all'*acido p-propenilbenzoico*, $C_6H_4 \cdot C_3H_5 \cdot COOH$, pel quale R. Meyer e Rosicki dànno il punto di fusione 160-161° (1).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$	
C 74,39	H 6,23	C 74,07	H 6,17

Questo acido proviene assai probabilmente dall'ossipropilbenzoico, che abbiamo rinvenuto nella parte non volatile del prodotto dell'insolazione.

Il residuo della distillazione col vapore acqueo, venne filtrato a caldo per liberarlo dalla parte resinosa e poi scolorito con nero animale. Per concentrazione del liquido, si ebbe un deposito cristallino, che venne purificato dall'acqua. Siamo riusciti così a separare, in piccola quantità, una sostanza assai poco solubile, che fondeva a 208-209°, ma che era insufficiente per l'analisi; la parte più solubile era formata dal suaccennato *acido p-ossipropilbenzoico*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Il nostro prodotto, convenientemente purificato, fondeva a 156°, in corrispondenza col punto di fusione indicato da R. Meyer e Rosicki (2), 155-156°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$	
C 67,10	H 6,57	C 66,66	H 6,66

Accenneremo infine che in tutti i casi ora descritti non si ebbe, nelle esperienze di confronto fatte all'oscuro, nessun indizio di autoossidazione.

In relazione con le esperienze sugli idrocarburi aromatici, abbiamo fatto alcuni saggi coi corrispondenti derivati nitrici, ma abbiamo trovato che il *p-nitrotoluolo* e l'*o-nitrotoluolo* rimangono pressochè inalterati. Avviene una parziale resinificazione, ma non si formano che piccole tracce di acidi.

Anche il *fenantrene* non si autoossida alla luce per dare il fenantrenchinone, come si sarebbe potuto credere.

Ci è grato per ultimo ricordare anche questa volta l'aiuto egregio che ci prestò il dott. Fedro Pirani.

(1) Liebigs Annalen, 219, pag. 270.

(2) Loc. cit., pag. 249.