

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

Si sono incontrate difficoltà notevoli nella preparazione del cuminile: siamo riusciti a condensare con cianuro potassico il cuminolo soltanto dopo di averlo purificato a traverso il composto bisolfidico, come consiglia Biltz (1). Di questo autore fu seguito anche il metodo nell'ossidazione del cuminoio a cuminile a mezzo dell'anidride cromica in acido acetico glaciale.

L'osazone è stato preparato come il precedente; si ottiene in masse cristalline di color giallo.

Fonde in un intervallo fra 64°-70°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,57	10,82

Non è fototropo.

È notevole che i due xilosazoni fototropi che hanno punto di fusione basso, sono maggiormente sensibili alla luce prima di essere purificati: man mano che si procede nelle cristallizzazioni, si ottengono prodotti più chiari, ma sempre meno sensibili.

Chimica. — *Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri* (2). Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

L'azione della luce sulla vanillina è stata osservata da Ciamician e Silber (3). Io che per altre ricerche ho dovuto preparare alcuni eteri di questa aldeide, ho avuto occasione di studiare il comportamento fotochimico di questi composti, comportamento assai interessante e *sui generis*, che riassumo brevemente.

La reazione è di natura sintetica per tutti i composti studiati: ma, mentre nel caso della vanillina si realizza, attraverso ad un semplice meccanismo di ossidazione, una sintesi del difenile, gli eteri danno in condizioni analoghe gli acidi vanillici corrispondenti.

È fuori dubbio che l'ossigeno necessario al processo d'ossidazione non è fornito dall'aria, poichè la sintesi si fa ugualmente bene sostituendo l'aria con anidride carbonica.

L'azione della luce sulla vanillina è stata studiata sciogliendo l'aldeide in alcool: io l'ho studiata in altri solventi, come il benzolo e il toluolo, i

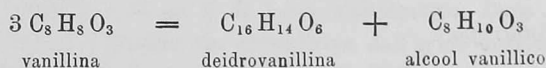
(1) Liebigs Annalen 339, 294.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Cagliari.

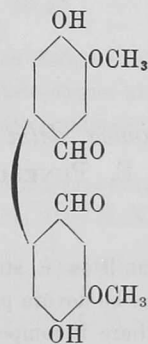
(3) Gazzetta Chim. Ital., 32, I, 244.

quali non possono reagire cedendo ossigeno. In tutti i casi si osserva la formazione di deidrovanillina. Due atomi di idrogeno, eliminandosi da due molecole di vanillina, lasciano due residui nucleati che si condensano formando lo schema del difenile, cioè la deidrovanillina. Quale possa essere la sorte di questi due atomi d'idrogeno non si può spiegare con i fatti sperimentali che si osservano; si potrebbe pensare che essi vadano a ridurre un'altra molecola di vanillina trasformandola in alcool vanillico: ipotesi verosimile, per quanto non provata con l'esperienza.

Allora si potrebbe rappresentare il processo complessivamente nel modo seguente:



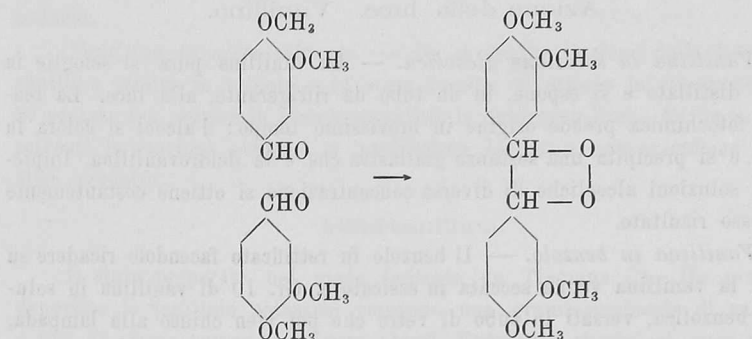
Il nucleo della deidrovanillina ha la seguente costituzione:



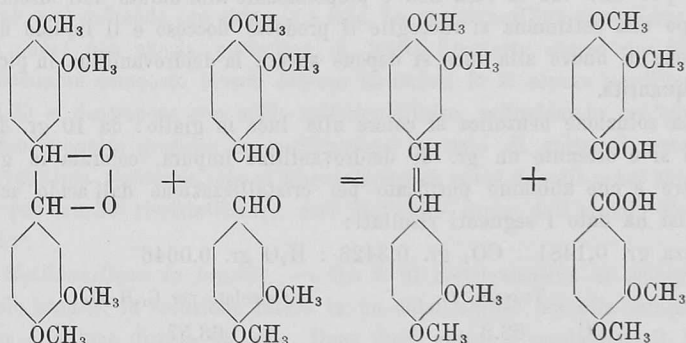
Non è però certo che l'unione dei due residui vanillici avvenga in posizione *orto* o in altra rispetto al gruppo aldeidico. La reazione procede dapprima assai rapidamente: anche dopo una dozzina di minuti si depongono in seno alla soluzione dei fiocchetti, mentre il solvente si colora in giallo; in seguito si depone nuova quantità di composto; e se dopo quindici giorni si separa per filtrazione la deidrovanillina formatasi e si espone il liquido ancora alla luce si ottiene ancora una piccola quantità della medesima sostanza.

Gli eteri metilico ed etilico della vanillina, studiati comparativamente con questa ultima, hanno, come ho già fatto osservare, un comportamento differente, poichè il processo fotochimico si compie, ancora con una sintesi: ma mentre il nucleo benzenico rimane integro, il gruppo aldeidico unito a questo nucleo si trasforma in carbossilico. Gli acidi vanillici che si formano,

devono la loro origine verosimilmente al fatto che due molecole di etere si condensano in una prima fase nel modo seguente:



Il perossido risultante dalla condensazione può dare luogo alla seguente reazione, con altre due molecole di etere:



A questa ipotesi, non appoggiata dai dati sperimentali, si potrebbe opporre che, se pure il perossido si forma, non è facile che esso si scinda, nel senso della soprascritta reazione, cedendo il suo ossigeno; ma è anche da tenersi nel debito conto il fatto che la presenza di una sostanza facilmente ossidabile, come l'etere aldeidico, e di un energico catalizzatore, la luce, può rappresentare condizioni favorevolissime perchè la reazione proceda nel senso indicato.

Nell'azione chimica della luce sugli eteri della vanillina non si è potuta accertare la presenza di altri prodotti, all'infuori dell'acido. La difficoltà di scoprire i prodotti secondari che eventualmente possono prodursi, sta nel fatto che è sempre una quantità molto piccola di sostanza che subisce la trasformazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione della luce. Vanillina.

Vanillina in soluzione alcoolica. — La vanillina pura si scioglie in alcool distillato e si espone, in un tubo da refrigerante, alla luce. La reazione fotochimica prende origine in brevissimo tempo: l'alcool si colora in giallo, e si precipita una sostanza giallastra che è la deidrovannillina. Impiegando soluzioni alcooliche di diversa concentrazione, si ottiene costantemente lo stesso risultato.

Vanillina in benzolo. — Il benzolo fu rettificato facendolo ricadere su sodio: la vanillina venne seccata in essicatore. Gr. 10 di vanillina in soluzione benzolica, versati in tubo di vetro che poi vien chiuso alla lampada, si espongono alla luce del sole diretta: la reazione s'inizia quasi subito, e dopo qualche ora il liquido abbandona una notevole quantità di fiocchetti cristallini che si raccolgono in fondo al recipiente. La maggior parte della deidrovannillina che si forma, prende origine nel primo periodo dell'insolazione, per cui si può dire che la resa non è proporzionale alla durata dell'insolazione. Se dopo una settimana si raccoglie il prodotto fioccoso e il liquido filtrato si espone di nuovo alla luce, si depone ancora la deidrovannillina in piccolissima quantità.

La soluzione benzolica si colora alla luce in giallo: da 10 gr. di vanillina si è ottenuto un gr. di deidrovannillina impura, colorata in giallo-rossastro e che abbiamo purificato per cristallizzazione dall'acido acetico. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1481 : CO₂ gr. 0,3423 : H₂O gr. 0,0646

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₄ O ₆
C	63,3	63,57
H	4,8	4,63

La deidrovannillina si presenta in aghetti quasi bianchi, fondenti a 305°. È poco solubile nei solventi organici. Si scioglie negli idrati alcalini. Perché non restasse nessun dubbio sulla identità di questo prodotto con la deidrovannillina di Tiemann, ne ho fatto l'etere metilico, trattando cinque grammi della sostanza ottenuta in soluzione di alcool assoluto con alcoolato sodico e ioduro di metile. Ho potuto ottenere così la dimetildeidrovannillina, già preparata dallo stesso Tiemann, col suo punto di fusione a 140°.

Dopo separata la deidrovannillina formatasi nella reazione fotochimica, il liquido benzolico venne concentrato. In tal modo venne a depositarsi una certa quantità di vanillina inalterata, mescolata con una sostanza vischiosa che non si è potuta ancora analizzare. Anche il residuo rimanente dopo evaporato il benzolo, fu esaminato con gran cura allo scopo di ritrovarvi un

possibile prodotto di riduzione; ma inutilmente. È però molto probabile che un tal prodotto si formi ed esista nel liquido benzolico ma, che, data la sua esiguità di fronte alla gran massa di vanillina inalterata, non sia possibile isolarlo.

Vanillina in altri solventi. — Se si studia l'azione della luce sulla vanillina sciolta in toluolo o in etere acetico, si ottiene la stessa reazione. Si separa, ma sempre in piccola quantità, la deidrovannillina. Anche in questi solventi la reazione avviene in pochissimo tempo e non si ottiene nessun altro prodotto.

Metilvanillina.

È stata preparata nel modo indicato da Tiemann (1). Ho preparato dapprima il vanillato potassico versando una grammomolecola di vanillina e una di idrato potassico in poco alcool. Evaporato questo, si secca il sale. Gr. 50 di vanillato potassico si sciolgono in alcool metilico anidro con un eccesso di ioduro di metile, e si fa bollire a bagnomaria per una giornata. Evaporando poi l'alcool e l'ioduro in eccesso, il residuo si scioglie in etere e si lava con acqua. Dall'estratto eterico si elimina l'etere fino a piccolo volume, e si raffredda con ghiaccio e sale. La metilvanillina cristallizza allora quasi pura: per averla purissima, si tratta l'estratto eterico con bisolfito. L'abbondante composto bianco caseoso formatosi lo si separa per filtrazione, e poi lo si decompone con acido solforico diluito, raffreddando con ghiaccio. Ripetendo questo processo di purificazione un paio di volte, si arriva alla metilvanillina purissima, che si libera dapprima come un olio e poi solidifica, e si può anche ricristallizzare, così dall'etere come dall'alcool. Fonde a 42°-43°.

Metilvanillina in benzolo. — Gr. 5 di metilvanillina si sciolgono in benzolo anidro: la soluzione messa in un tubo chiuso poi alla lampada, si espone alla luce diretta del sole. Dopo dieci giorni d'insolazione il liquido abbandona una certa quantità di aghi sottili prismatici, assai lunghi (anche un paio di centimetri), che, separati per filtrazione, fondono a 175°. Il liquido filtrato fu esposto nuovamente alla luce e si separò nuova quantità di prodotto fondente a 175°. Questo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, e il suo punto di fusione s'innalzò fino a 177°. È una sostanza bianca, solubile negli idrati e carbonati alcalini, oltre che in diversi solventi organici. Analizzata, ha dato il seguente risultato:
Sostanza gr. 0,1938 : CO₂ gr. 4211 : H₂O gr. 0,0992

	Trovato %	Calcolato per C ₉ H ₁₀ O ₄
C	59,2	59,3
H	5,6	5,5

(1) Berichte, 8, 1185.

L'analisi dimostra che il prodotto che si forma non è del tipo di quello che prende origine nell'analogha reazione della vanillina. Il punto di fusione, le percentuali di carbonio e d'idrogeno, la solubilità nel carbonato sodico fissano la natura del composto che è l'acido metilvanillico o dimetilprotocatecico preparato per la prima volta da Craebe e Borgniann mediante l'ossidazione del metilengenolo con acido cromatico ⁽¹⁾.

I tentativi fatti per isolare e per ritrovare nella soluzione benzolica altri prodotti, furono infruttuosi. Concentrando la soluzione, si ottiene ancora un po' di questo acido metil-vanillico e una certa quantità di metil-vanillina inalterata.

Etilvanillina.

È stata preparata in modo analogo alla metilvanillina. Il prodotto, cristallizzato parecchie volte dall'alcool diluito, mostra il punto di fusione a 64°.

Etilvanillina in benzolo. — Gr. 10 di etilvanillina pura si sciolgono in benzolo anidro. La soluzione in tubo chiuso alla lampada si espone alla luce, e già dopo poche ore sulle pareti del tubo si depongono dei cristalli in forma di aghi prismatici col punto di fusione a 195°. Dopo una settimana d'insolazione si è filtrato il contenuto del tubo. Il liquido è colorato in giallo verdastro, mentre le pareti del tubo sono tutte ricoperte di aghetti prismatici. Questi si purificano per ripetute cristallizzazioni dal benzolo. Si ottiene una sostanza bianca insolubile in acqua, a differenza dell'etilvanillina da cui proviene, solubile invece in idrato e in carbonato sodico e fondente a 195°-196°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2068 : CO² gr. 0,4648 : H₂O gr. 0,1285

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₂ O ₄
C	61,2	61,2
H	6,8	6,1

Di questa preparazione furono fatte molte prove variando la durata dell'insolazione, prolungandola anche per tre mesi; e sempre abbiamo ottenuto lo stesso risultato.

La reazione procede in modo completamente analogo al caso della metilvanillina: si forma cioè per ossidazione del gruppo aldeico l'acido etilvanillico che venne preparato per la prima volta da F. Tiemann ⁽²⁾ mediante l'azione di agenti ossidanti sull'etilvanillina, ed anche per altra via ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Annalen Chem. Pharm., CLVIII, 282.

⁽²⁾ Berichte, 8, 1130.

⁽³⁾ Annalen Chem. Pharm., CLVII, 282.

Dell'acido ottenuto ho preparato l'etere metilico, e anche questo coincide col prodotto già conosciuto. Il liquido benzolico restante, dopo separato l'acido, è stato concentrato a piccolo volume: si è deposta una sostanza giallastra col punto di fusione a 62°-63°, insolubile in potassa. Il residuo si è sciolto in etere e si è trattato con bisolfito per separare l'etilvanillina inalterata. Il composto bisolfitico si forma e si precipita, e, decomposto con acido solforico, mette in libertà l'etilvanillina: il liquido etereo restante, dopo separato questo composto bisolfitico, si lava ripetutamente con acqua e infine si evapora l'etere. Resta indietro una sostanza rosso-grigia, con punto di fusione tra 185°-190°, solubile negli idrati e nei carbonati, e che probabilmente è in gran parte costituita da acido etilvanillico.

Chimica agraria. — Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato. Nota del dott. EMILIO SONCINI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Già nella prima metà del secolo scorso si trovano interessanti ricerche di indole chimica sulla fabbricazione del formaggio di grana: tali quelle del Landriani che aveva ceduto un suo processo di fabbricazione a un consorzio di agricoltori lombardi dietro un compenso di 4 forme di formaggio da consegnarsi per ciascheduno ogni anno, per 10 anni consecutivi, tali quelle del Cattaneo, del Peregrini, del Nava, distinte con premi e medaglie dell'allora I. R. Istituto di Scienze, Lettere ed Arti.

Con lo sviluppo della batteriologia si ebbero più tardi lavori di carattere batteriologico, e con applicazioni pratiche quelli dell'Adametz, del Freudenreich e specialmente sul formaggio di grana del nostro ch. professor Gorini.

Questi studi si basano essenzialmente sull'aggiunta al latte di determinate colture di fermenti allo scopo di migliorare e favorire la maturazione del formaggio.

Con tutto questo la fabbricazione del formaggio di grana ed in generale dei formaggi di pasta dura cotti in caldaia è rimasta sino ad oggi completamente empirica, come mal noto è il processo della loro maturazione.

Per la felice riuscita del grana si può oggi ben ancora affermare che nel campo pratico imperano indiscussi i seguenti assiomi.

Il latte non deve essere trasportato da stalle lontane, ma munto e lavorato in luogo. Il latte deve essere omogeneo, cioè derivante da una stessa mandria uniformemente alimentata e governata. Il latte non deve essere strapazzato, ma lasciato in riposo sino al momento della sua lavorazione e quindi tanto meno passato alla centrifuga.