

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCX.
1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 febbraio 1913.

P. BLASERNA Presidente

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Autossidazioni III.

La presente Nota può essere considerata come continuazione della ventunesima ⁽¹⁾, perchè anche in questa trattiamo delle autossidazioni di idrocarburi aromatici.

Dopo la nostra ultima comunicazione su questo argomento, sono comparsi interessanti lavori di H. Suida ⁽²⁾ sopra l'influenza della luce sull'autossidazione dell'aldeide tereftalica ed anche di alcuni omologhi del benzolo. Le sue osservazioni completano in parte le nostre, in quanto che egli con brevi esposizioni cercò di seguire quantitativamente l'andamento del fenomeno. Le nostre esperienze sono dirette invece a stabilire la natura dei prodotti finali dell'autossidazione, e però noi non abbiamo potuto osservare se non raramente la reazione dei perossidi.

Il *benzolo*, come venne già notato da H. Suida, non si autossida alla luce ⁽³⁾. Le nostre esperienze confermano completamente tale contegno;

⁽¹⁾ Vedi questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 673 (1911).

⁽²⁾ Monatshefte für Chemie, vol. 33, pagg. 1173 e 1255 (1912).

⁽³⁾ loc. cit., pag. 1277.

esponendo 5 gr. di benzolo con 100 di acqua in matracci capaci di 3 litri d'ossigeno (in tutto 15 gr.), dal 26 febbraio al 26 ottobre, non si notò nessun mutamento. Il liquido rimase neutro, e non si poté riconoscere la presenza di fenolo.

Etilbenzolo. — In 4 matracci di 2 $\frac{1}{2}$ litri pieni d'ossigeno, vennero esposti al sole, dal 24 febr. al 28 nov., in ciascuno 5 gr. di etilbenzolo e 100 gr. d'acqua. Alla fine dell'esposizione il liquido apparisce colorato in giallo-bruno, e, aprendo i matracci, si nota forte aspirazione. Il prodotto ha marcato l'odore dell'*acetofenone* e reazione acida; venne però neutralizzato con una soluzione normale di carbonato sodico, ed indi agitato con etere.

La soluzione eterea, liberata del solvente e distillata, dette da principio l'etilbenzolo inalterato e poi l'acetofenone; da 15 gr. di etilbenzolo esposto, 6,5 gr. La parte principale di questo prodotto distillò a 202-203°, che è il punto d'ebollizione dell'acetofenone. Per accertarne con maggior sicurezza l'identità, abbiamo preparato il *semicarbazone*, che cristallizza dall'alcool metilico in grossi prismi, dal punto di fusione 200-201°. Esso contiene una molecola di alcool metilico, che perde stando nel vuoto sull'acido solforico. Klages ⁽¹⁾, che dà per il detto composto il punto di fusione 201°, non ha notato che esso può cristallizzare con una molecola d'alcool metilico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{11}ON_3 + CH_3OH$
CH_3OH	15,77	15,31
N	23,93	Calcolato per $C_9H_{11}ON_3$ 23,77

Dalla soluzione alcalina si ebbero, assieme ad acido formico ed altri acidi grassi inferiori, solamente piccole quantità di un prodotto cristallino fondente a 121°, che venne riconosciuto per *acido benzoico*.

Mesitilene. — Vennero esposti, in tutto, 40 gr. di mesitilene in 5 matracci pieni d'ossigeno, della capacità di 5 litri, in presenza di 500 gr. di acqua, dal 26 febbraio al 26 settembre. Aprendo i matracci, si notò forte aspirazione; il liquido aveva una marcata reazione acida. Venne neutralizzato con carbonato sodico, ed agitato ripetutamente con etere. La parte eterea, liberata del solvente, saggiata col reattivo di Angeli, non dette che piccolissime quantità di un prodotto, che dimostra la presenza di composti aldeidici. Distillata, passò quasi interamente fra 163° e 165°, e però era formata prevalentemente dal mesitilene, rimasto inalterato, che bolle a 163°. Non si ebbe se non un piccolo residuo resinoso.

La parte acquosa venne acidificata con acido solforico ed estratta a sua volta con etere. Il residuo sciropposo così ottenuto, odorante d'acido formico,

⁽¹⁾ Berichte, vol. 37, pag. 2306.

dopo poco si solidificò: pesava 22,7 gr., dai 40 gr. di mesitilene impiegato. Questo prodotto, distillato con vapore acqueo soprariscaldato, passa in gran parte in forma cristallina: se ne raccolsero parecchie successive frazioni, ma tutte si dimostrarono identiche. Cristallizzato dall'alcool, si ebbe così l'*acido mesitilenico* $C_6H_3.(CH_3)_2.COOH$, dal punto di fusione 170° . Gli autori danno il punto di fusione 166° ⁽¹⁾.

Analisi:

Trovato
C 71,86 H 6,48

Calcolato per $C_9H_{10}O_2$
C 72,00 H 6,66

Il liquido, che restò indietro dopo la distillazione con vapore acqueo dell'acido mesitilenico, liberato da un po' di resina e concentrato, dette una assai piccola quantità di un prodotto, che, riscaldato verso i 300° , sublima senza fondere: si tratta evidentemente di un acido policarbossilico, che non abbiamo potuto identificare.

Pseudocumolo. — Di questo isomero del mesitilene vennero esposti, in 5 matracci contenenti ciascuno 5 litri d'ossigeno, in tutto 44 gr. con 500 di acqua, dal 27 febbraio all'8 ottobre. L'aspetto del prodotto era lattiginoso, con un deposito di un olio rossastro, commisto ad una massa cristallina. Aprendo i matracci, si notò anche qui una forte aspirazione.

L'esame di questo prodotto venne fatto in modo analogo al precedente. Anche qui la parte solubile nell'etere era formata precipuamente dall'idrocarburo rimasto inalterato, e non conteneva che tracce di sostanze di natura aldeidica.

La parte acida, che aveva l'odore dell'acido formico, costituiva una massa brunastra, solida e cristallina: se ne ebbero 21,8 gr., dai 44 gr. di pseudocumolo adoperato. Per la separazione delle sostanze in essa presenti, venne distillata frazionatamente con vapore acqueo soprariscaldato; le singole porzioni furono poi fatte cristallizzare ripetutamente dall'etere petrollico. Si potè in questo modo separare una sostanza meno solubile, corrispondente a quella raccolta nelle ultime porzioni della distillazione col vapore acqueo, che fondeva a 163° , ed una più solubile, dal punto di fusione $124-125^\circ$. Si tratta di due acidi monocarbossilici isomeri, provenienti per ossidazione dal pseudocumolo.

Il primo si dimostrò identico all'*acido paraxililico*, cioè 1,2-dimetil-4-benzoico, di cui gli autori danno il punto di fusione 163° ⁽²⁾.

Analisi:

Trovato
C 72,33 H 6,81

Calcolato per $C_9H_{10}O_2$
C 72,00 H 6,66

⁽¹⁾ Vedi Beilstein, vol. II, pag. 1378.

⁽²⁾ Beilstein, vol. II, pagg. 1375 e 1376.

Il secondo, che si ebbe puro dopo parecchie cristallizzazioni dall'etere petrolico, in aghi lunghi raggruppati, fonde a 124-125° ed è identico all'acido xililico, cioè 1, 3-dimetil-4-benzoico, di cui gli autori danno il punto di fusione a 126°.

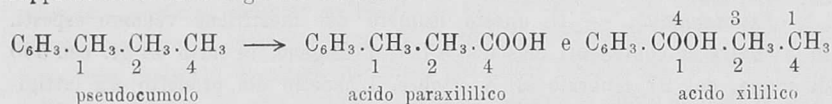
Analisi:

Trovato
C 71,93 H 6,81

Calcolato per $C_9H_{10}O_2$
C 72,00 H 6,66

Sono questi i due acidi xililici che Fittig e Laubinger ottennero per ossidazione dal pseudocumolo con acido nitrico diluito. Noi non possiamo affermare se fra i prodotti dell'autossidazione alla luce sia stato presente anche l'acido isoxililico, 1, 4-dimetil-2-benzoico, il terzo degli acidi corrispondenti al pseudocumolo (1, 2, 4-trimetilbenzolo), che fonde a 132°.

Le relazioni fra questo idrocarburo ed i due acidi ora menzionati sono rappresentate dalle seguenti formole:



Anche questa volta il liquido che restò indietro nella distillazione con vapore acqueo degli acidi volatili, non conteneva che piccolissime quantità di sostanze cristalline. Liberato per filtrazione da un poco di resina, dette per concentrazione un piccolo residuo cristallino, che, col riscaldamento, sublimava senza fondere.

Indene. — Vennero esposti 10 gr. di indene in due bottiglie contenenti ciascuna 5 litri d'ossigeno, 5 gr. di indene e 100 di acqua, dal 28 febbraio al 3 novembre. Durante l'insolazione le pareti delle bottiglie si ricoprono di uno strato formato da una sostanza resinosa giallo-rossastra, che però a poco a poco si distacca spontaneamente. Aprendo le medesime, si notò anche qui forte aspirazione. Il liquido, colorato in giallo, aveva marcata reazione acida, e con l'amido e joduro potassico, dopo qualche tempo, dava una colorazione azzurra intensa.

Il contenuto delle due bottiglie venne anzitutto neutralizzato esattamente con carbonato sodico, e filtrato per separare la materia resinosa suaccennata, che costituisce la maggiore parte del prodotto dell'insolazione. L'indene era stato quasi completamente trasformato, in modo che se ne avvertiva appena l'odore caratteristico. La resina fu trattata da prima coll'etere in un apparecchio ad estrazione: la parte che resta indietro, ha un aspetto catramoso e non venne ulteriormente esaminata; dalla soluzione eterea si ebbe invece un residuo bruno, amorfo, trasparente. Quest'ultimo cede all'acqua bollente piccole quantità di una sostanza estraibile dall'etere, la quale, convenientemente purificata, fonde a 72°, e di cui diremo più avanti;

liberata da questa, si tentò di purificare la resina per successive precipitazioni, prima dalla sua soluzione acetica con acqua, e poi dalla sua soluzione benzolica con etere petrolico. Il prodotto così ottenuto, è una polvere amorfa, gialliccia, che fonde intorno ai 123°. Essa contiene ossigeno.

Analisi:

C 81,55 H 5,66

O 12,79

Noi non l'abbiamo ulteriormente studiata.

Il liquido acquoso, da cui venne separata la resina, cede anch'esso all'etere piccole quantità di quella sostanza ora accennata, che si ebbe dalla resina per ebollizione con acqua. Da prima sciropposa, si solidificò nel vuoto. Purificata dall'etere petrolico, si presentò in squamette senza colore, che fondevano a 72°. La sua quantità era peraltro troppo esigua per poterne accertare la composizione.

La parte acida del prodotto, ottenuta per estrazione con etere dalla soluzione acquosa sopramenzionata dopo averla trattata con acido solforico, è colorata in bruno, ha odore d'acido formico ed a poco a poco cristallizza. Purificata dall'acqua, con aggiunta di nero animale, dette da prima un acido meno solubile, in forma di tavolette striate, dal punto di fusione 195°. Esso è l'*acido ftalico*.

Analisi:

Trovato

C 57,75 H 3,80

Calcolato per $C_8H_6O_4$

C 57,83 H 3,61

Dalle acque madri si ebbe un composto di altro aspetto, che fondeva a 174° e che probabilmente conteneva l'acido omoftalico; noi peraltro non potemmo ottenere, all'analisi, numeri soddisfacenti.

L'indene, alla luce, in presenza di ossigeno, si resinifica; soltanto una piccola parte viene ossidata prevalentemente ad acido ftalico.

Naftalina. — Sebbene questo idrocarburo non resista al permanganato potassico, esso non è autossidabile alla luce.

Noi abbiamo esposto in 4 bottiglie da 5 litri piene di ossigeno, complessivamente 40 gr. di naftalina con 400 di acqua, dal 16 febbraio al 1° novembre.

La naftalina sublima sulle pareti delle bottiglie; il liquido, al fondo di esse, acquista un colore bruno. Aprendo i recipienti, non si nota che un lieve assorbimento. Il liquido è appena acido.

Tetraidronaftalina. — E. Bamberger ⁽¹⁾ descrive la tetraidronaftalina ottenuta per riduzione con alcool amilico e sodio, come un liquido che si ossida assai facilmente all'aria. Le nostre osservazioni confermano questo

⁽¹⁾ Berichte, vol. 23, pag. 1561 (1890).

contegnò, che è assai notevole. Noi abbiamo esposto alla luce complessivamente 25 gr. di tetraidronaftalina con 500 d'acqua in 5 matracci contenenti ciascuno 2 1/2 litri d'ossigeno. Il prodotto è in gran parte resinificato e fortemente colorato in bruno. L'ossigeno era stato assorbito completamente. Il liquido ha reazione acida.

L'intero prodotto venne neutralizzato con carbonato sodico, e distillato in corrente di vapore per eliminare l'idrocarburo rimasto inalterato. Questo distillò a 205-206°; solo una piccola porzione, che non venne ulteriormente esaminata, passò a 212-330°. Essa non dava peraltro la reazione delle aldeidi di Angeli.

Il residuo filtrato della resina, non fornì che piccole quantità di *acido ftalico*, dal punto di fusione 196°. Venne analizzato il sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_4O_4Ag_2$
Ag	56,82	56,83

In fine vogliamo notare che dalle nostre esperienze preliminari risulta, come era da aspettarsi, che gli idrocarburi parafinici non sono autossidabili alla luce. Delle olefine non abbiamo esaminato che il trimetiletilene, ma su queste ricerche ci riserbiamo di fare più tardi una ulteriore comunicazione.

Per ultimo esprimiamo i nostri ringraziamenti al dott. Battista Bernardis, che ci ha efficacemente coadiuvato in questi studi.

Chimica. — *Nuovi derivati dell'azossibenzolo*. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Le ricerche che formano oggetto della presente Nota, sono una continuazione di quelle che, in precedenza, abbiamo pubblicate sopra il medesimo argomento; i metodi seguiti sono anche gli stessi, e quindi per ora ci limiteremo ad esporre la parte sperimentale, riservandoci di comunicare fra breve le considerazioni teoretiche che servono a coordinare i numerosi fatti finora raccolti.

Allo scopo di studiare l'influenza che esercitano la natura e la posizione dei radicali sostituenti, abbiamo sottoposto all'ossidazione con acqua ossigenata i seguenti azocomposti:

