

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° 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.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI
pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

~~~~~

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXVI del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER<sup>(1)</sup>.

**Autossidazioni V.**

In questa Nota trattiamo del contegno di alcuni chetoni e ciclochetoni alla luce in presenza di ossigeno, che si dimostrarono tutti autossidabili. Furono esaminati: l'acetone, il cicloesanone ed i tre metilcicloesanoni, ed in fine il metileptenone. L'ossigeno attacca la molecola in modo corrispondente all'idrolisi, che, fatta eccezione per il metileptenone, il quale non si idrolizza alla luce<sup>(2)</sup>, e per l'acetone, accompagna il processo di autossidazione.

*Acetone.* — Già a proposito dell'idrolisi avevamo notato che l'acetone è autossidabile alla luce. Le presenti esperienze lo confermano in modo definitivo.

In 3 matracci della capacità di 2 litri, pieni d'ossigeno, vennero esposti in ciascuno 5 gr. d'acetone in 15 d'acqua, dal 1° giugno all'8 novembre. Il liquido non si colora, e, aprendo i matracci, c'è una aspirazione assai lieve. Il contenuto dei medesimi aveva reazione acida e venne saturato per ebollizione con carbonato calcico. Distillando, per concentrare la soluzione, si notò l'odore marcato di *aldeide formica* nel distillato, che venne riconosciuta colle reazioni di Rimini.

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia l'8 ottobre 1913.

<sup>(2)</sup> Ved. Nota XVI; questi Rendiconti, vol. XIX, 1°, pag. 539 (1910).

Il residuo (0,9 gr. di sale calcico) venne trasformato in sale argentario, che per ebollizione anneriva. Vennero separate due successive frazioni, che dettero i numeri del sale argentario dell'*acido acetico*.

Analisi:

|    | Trovato     | Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$ |
|----|-------------|-----------------------------|
| Ag | 64,27 64,25 | 64,66                       |

*Cicloesanone*. — Come s'è accennato più sopra, il cicloesanone insieme con l'autossidazione, subisce l'idrolisi<sup>(1)</sup>, per cui si ottennero principalmente gli *acidi adipico e capronico*.

In 5 bottiglie da 5 litri, piene d'ossigeno, furono esposti in ciascuna 15 gr. di cicloesanone in 100 d'acqua, dal 26 marzo al 2 ottobre. Il liquido contiene delle gocce oleose gialle; forte aspirazione; il prodotto ha reazione acida assai marcata. Esso venne reso neutro con carbonato sodico, ed estratto con etere. La parte neutra (46,8 gr.) ha odore rancido e dà la reazione di Angeli.

Il liquido alcalino, acidificato con acido solforico ed estratto nuovamente con etere, dette un residuo, che in parte si solidificò. Per separare i due acidi in esso contenuti, venne distillato con vapore acqueo.

La parte volatile era costituita dall'*acido capronico* normale. Separato convenientemente dall'acqua, passò in gran parte tra 204° e 206°. Il punto d'ebollizione dato dal Lieben è 205°<sup>(2)</sup>. Se ne analizzò il sale argentario.

Analisi:

|    | Trovato | Calcolato per $C_6H_{11}O_2Ag$ |
|----|---------|--------------------------------|
| Ag | 48,28   | 48,43                          |

Il residuo della distillazione, colorato in bruno, venne bollito con nero animale e portato a cristallizzazione. Si separò l'*acido adipico*, che, purificato dell'acqua, fondeva a 152-153°. Mannich dà il punto di fusione a 149°,5<sup>(3)</sup>.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_6H_{10}O_2$ |
|---|---------|------------------------------|
| C | 49,14   | 49,31                        |
| H | 6,91    | 6,85                         |

Dalle acque madri, che per concentrazione danno uno sciroppo bruno, si ebbe, per trattamento con acido nitrico, dell'altro prodotto. Da 15 gr. di cicloesanone se ne ebbero 4 d'acido adipico puro.

*I tre metilcicloesanoni*, provenienti dalla fabbrica di Poulenc Frères di Parigi, vennero purificati per mezzo del bisolfito e rettificati accuratamente.

(1) Ved. Nota XI. Questi Rendiconti, vol. XVII, 1°, pag. 180 (1908).

(2) L. Annalen, vol. 170, pag. 92.

(3) Berichte, vol. 39, pag. 1594.

Il trattamento fu per tutti analogo, e però la descrizione potrà essere abbreviata.

L'esposizione venne fatta sempre in bottiglie da 5 litri piene d'ossigeno, contenenti ciascuna 15 gr. del ciclochetone e 100 d'acqua, dall'aprile al novembre. Aprendo il tubetto innestato nel turacciolo delle bottiglie, si notò sempre una forte aspirazione. L'elaborazione del prodotto venne fatta in modo analogo a quella già descritta per il cicloesanone.

*o-Metilcicloesanone.* — Per saturare il liquido acido di una delle bottiglie (15 gr.), si adoperarono 92 cc. di soluzione normale di carbonato sodico. L'estratto etereo del liquido alcalino (28,5 gr. da 75 del chetone) dava lievemente la reazione di Angeli. Dalla soluzione alcalina si ebbero per acidificazione ed estrazione con etere, 45 gr. di materie acide.

La parte volatile col vapore acqueo, rettificata, non aveva un punto di ebollizione costante: le prime frazioni contenevano *acido formico*; la parte principale venne raccolta fra 220° e 224°, il resto sino a 228°. Il prodotto, che doveva contenere segnatamente l'*acido enantico*, non era stabile al permanganato. Però venne trattato, in conveniente diluizione alcalina, a 0°, con una soluzione di permanganato al 2 %, fino a che quest'ultimo non più era ridotto. Dopo avere separati gli ossidi manganici, si ebbe, per distillazione con vapore acqueo, dal liquido acidificato con acido solforico, l'*acido enantico* puro, che bolliva a 222-223°, e di cui venne analizzato il sale argentario.

Analisi:

|    | Trovato | Calcolato per $C_7H_{12}O_2Ag$ |
|----|---------|--------------------------------|
| Ag | 45,73   | 45,57                          |

Bollendo poi il liquido acido con bicromato potassico, si potè ottenere una sostanza solida, che, purificata dall'acqua, fondeva a 152-153° e si dimostrò essere l'*acido adipico*, anche per la composizione del suo sale argentario.

Analisi:

|    | Trovato | Calcolato per $C_6H_8O_4Ag_2$ |
|----|---------|-------------------------------|
| Ag | 59,94   | 60,00                         |

Questo acido potrebbe forse provenire dal prodotto di ossidazione dell'*o-metilcicloesanone*, l'*acido acetilvalerianico*, di cui diremo ora, che è realmente un po' volatile col vapore acqueo, e potrebbe essere passato insieme coll'*acido enantico*. La presenza di questo acido chetonico, non sta, peraltro, in relazione con la riduzione del permanganato del prodotto greggio; essa sarà dovuta forse all'*acido non saturo* corrispondente all'*aldeide* (1), che si forma per idrolisi.

(1) Nella nostra Nota XI abbiamo dimostrato che dall'*o-metilcicloesanone* si forma per idrolisi, oltre all'*acido enantico*, l'*aldeide eptenilica*, da cui l'*acido eptenilico*; questo, però, dà per ossidazione l'*acido glutarico*, che noi non abbiamo ottenuto, forse perchè presente in troppo piccola quantità.

La parte rimasta indietro nella primitiva distillazione col vapore acqueo, un liquido brunastro, venne purificata col nero animale e portata a secco (27 gr.). Stando nel vuoto sull'acido solforico, nella massa siropposa si formarono dei cristalli, che, purificati dall'acqua, fondevano a 151°. Essi erano *acido adipico*.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> |
|---|---------|-------------------------------------------------------------|
| C | 49,56   | 49,81                                                       |
| H | 6,87    | 6,85                                                        |

Lo sciroppo, da cui furono separati i cristalli d'acido adipico, fu sottoposto alla distillazione a 22 mm. La parte principale, che passò fra 177° e 187°, costituisce un liquido vischioso; le ultime porzioni, che si solidificarono, erano formate ancora da acido adipico. Il prodotto contenuto nella frazione principale era, come abbiamo già accennato, l'*acido acetilvalerianico*, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COOH, descritto da O. Wallach<sup>(1)</sup>. Per purificarlo lo abbiamo trasformato nel suo sale argenteo.

Analisi:

|    | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Ag |
|----|---------|----------------------------------------------------------------|
| C  | 33,53   | 33,46                                                          |
| H  | 4,63    | 4,38                                                           |
| Ag | 42,72   | 43,02                                                          |

Da questo abbiamo ottenuto l'acido, che fondeva a 31-33°<sup>(2)</sup>. Abbiamo preparato poi il relativo *semicarbazone*; purificato dall'etere acetico, dette cristalli bianchi, che fondevano a 147°. O. Wallach dà il punto di fusione a 144-146°.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> |
|---|---------|----------------------------------------------------------------------------|
| C | 47,92   | 47,70                                                                      |
| H | 7,95    | 7,51                                                                       |

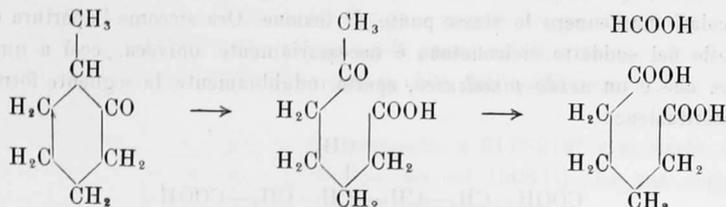
Analogamente a quanto fa il mentone nell'autossidazione<sup>(3)</sup>, l'o-metilci cloesanone si ossida spontaneamente alla luce, dando il corrispondente acido

<sup>(1)</sup> L. Annalen, vol. 329, pag. 377.

<sup>(2)</sup> O. Wallach (loc. cit.) ebbe una volta quest'acido allo stato solido, fondente intorno ai 50°: un'altra volta non riuscì a farlo cristallizzare.

<sup>(3)</sup> Ved. la nostra Nota XIV. Questi Rendiconti, vol. XVIII, 1°, pag. 319 (1909).

chetonico; quest'ultimo, per altro, si ossida anteriormente per dare gli acidi adipico e formico:



È possibile che insieme coll'acido chetonico, si formi anche il corrispondente ossiacido, che noi peraltro non abbiamo cercato di separare.

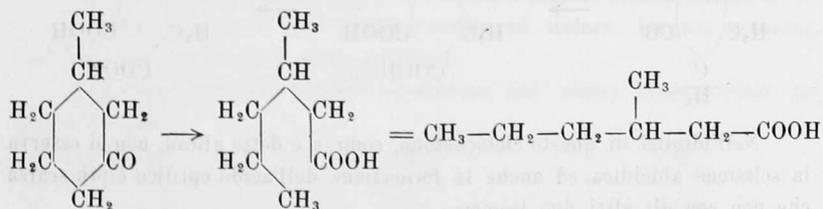
*m-Metilcicloesanoone.* — Gli acidi prodotti per autossidazione, alla luce, da 15 gr. del ciclochetone, richiesero 80 cc. di carbonato sodico normale. La parte neutra (inalterata) proveniente da 75 gr. del chetone fu di 50 gr.; esso viene dunque intaccato meno abbondantemente dell'ortometilcicloesanoone. La quantità di acidi greggi ottenuta da tutto il chetone esposto, 105 gr., fu di 39 gr.

La parte volatile, col vapore acqueo, passò quasi integralmente a 215°-216°. Come risultò anche dall'analisi del suo sale argentario, si tratta di un *acido eptilico*.

Analisi:

|    |         |                                                                |
|----|---------|----------------------------------------------------------------|
|    | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> Ag |
| Ag | 45,50   | 45,57                                                          |

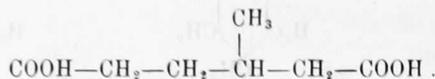
E precisamente di quello che si forma per idrolisi dell'*m*-metilcicloesanoone, da noi già descritto nel 1908<sup>(1)</sup>. La sua costituzione rimase allora incerta: ma siccome tanto per idrolisi quanto per autossidazione l'anello dei cicloesanooni si apre al medesimo punto, che è inoltre lo stesso tanto per il *meta*- quanto per il *parametilcicloesanoone*, così la struttura di questo acido resta fissata, ed è la seguente:



Il residuo della distillazione con vapore acqueo, un liquido bruno, venne portato a secco a bagno-maria e nel vuoto; pesava 25 gr. Dopo qualche tempo, cominciarono a separarsi dei cristalli (4,6 gr.), che furono purificati

(<sup>1</sup>) Ved. la nostra già citata Nota XI, a pag. 185.

dall'acqua. Fondevano a 97°, e si mostrarono identici a l'acido dicarbonico ottenuto dal p-metilcicloesanoone, che fondeva pure a 97°: i due prodotti mescolati mantennero lo stesso punto di fusione. Ora siccome l'apertura dell'anello nel suddetto ciclochetone è necessariamente univoca, così a questo acido, che è un *acido pimelinico*, spetta indubbiamente la seguente formola di costituzione:

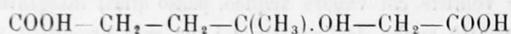


Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> |
|---|---------|-------------------------------------------------------------|
| C | 52,29   | 52,50                                                       |
| H | 7,59    | 7,50                                                        |

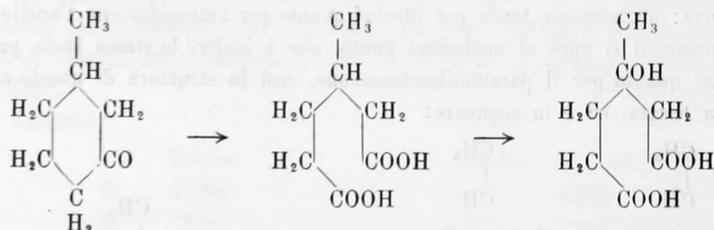
Gli autori danno per quell'acido vari punti di fusione. Si avvicina più al nostro quello indicato dal Wagner: 94°,5 (1).

Lo sciroppo da cui s'era separato l'acido ora descritto (19 gr.), conteneva, oltre a questo, senza dubbio l'*ossiacido*



o, per meglio dire, il *lattone* corrispondente, già descritto da Fr. W. Semmler (2) e da lui ottenuto per ossidazione dell'acido dicarbonico con permanganato. Per altro, per quanto ci fossimo industriati, non siamo riusciti ad isolare in modo soddisfacente il suddetto lattone.

L'autossidazione dell'*m*-metilcicloesanoone può essere quindi rappresentata dai seguenti schemi:



Nell'idrolisi di questo ciclochetone, come s'è detto allora, non si osserva la scissione aldeidica, ed anche la formazione dell'acido eptilico è più scarsa che non con gli altri due isomeri.

*p*-Metilcicloesanoone. — Da 90 gr. di questo, si ebbero 43 gr. di prodotto neutro, che, oltre al ciclochetone inalterato, conteneva piccole tracce

(1) Beilstein, Supplemento, vol. I, pag. 301.

(2) Berichte, vol. 25, pag. 3516 (1892).

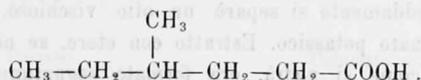
del composto aldeidico, rivelabile colla reazione di Angeli. Per saturare la parte acida si adoperarono 650 cc. di carbonato sodico normale; il miscuglio degli acidi greggi, proveniente dai 90 gr., pesava 35 gr. Questo era formato, come negli altri casi, da un acido grasso volatile, dovuto all'idrolisi, e dallo stesso acido dicarbonico, che si ebbe dall'ossidazione dell'*m*-metilcicloesanonone.

Il primo (6 gr.) passò prevalentemente a 217°-219° e si rivelò identico all'*acido eptilico*, da noi già descritto nel 1908 (1). La sua composizione venne confermata dall'analisi del sale argentario.

Analisi:

|    |         |                                                                |
|----|---------|----------------------------------------------------------------|
|    | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Ag |
| Ag | 45,66   | 45,57                                                          |

La sua costituzione è la seguente:



Il residuo della distillazione con vapore acqueo, dette anche qui uno sciroppo da cui venne separato l'*acido pimelinico* già descritto, dal punto di fusione 97°.

Analisi:

|   |         |                                                             |
|---|---------|-------------------------------------------------------------|
|   | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> |
| C | 52,51   | 52,50                                                       |
| H | 7,59    | 7,50                                                        |

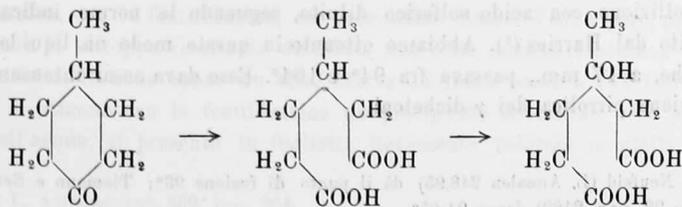
Ne abbiamo analizzato anche il sale argentario.

|    |         |                                                                             |
|----|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
|    | Trovato | Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> |
| Ag | 57,52   | 57,55                                                                       |

Come era da attendersi, l'acido ottenuto nell'autossidazione, non aveva potere rotatorio, cioè era il composto racemico.

Anche qui, la parte sciropposa conteneva il lattone corrispondente all'ossiacido relativo, che noi non siamo riusciti ad isolare. La sua presenza, peraltro, può considerarsi come accertata.

L'autossidazione del *p*-metilcicloesanonone può essere rappresentata nel seguente modo:



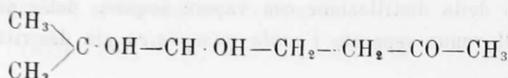
(1) Ved. la nostra Nota XI, a pag. 185.

Il rendimento in prodotti di idrolisi e di ossidazione sta in mezzo fra quelli ottenuti dagli altri due isomeri.

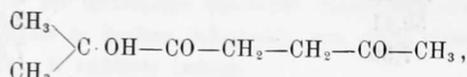
*Metileptenone.* — Ne esponemmo in tutto 54 gr., in 9 matracci di 2 1/2 litri pieni di ossigeno contenenti ciascuno 6 gr. del chetone e 75 d'acqua, dal maggio al novembre. Aprendo i matracci si notò una forte aspirazione, l'ossigeno era stato del tutto assorbito e v'era in sua vece dell'anidride carbonica. Il contenuto, un liquido giallo, aveva reazione fortemente acida, l'odore del metileptenone era scomparso; per neutralizzare il liquido vennero impiegati 360 cc. di carbonato sodico normale.

Riscaldando il liquido a bagno-maria, passa *acetone*, che fu riconosciuto anche per mezzo del composto con la p-bromofenilidrazina. Si ebbero dall'etere petrolico pagliette senza colore che fondevano a 93-94° (1). Tutta la soluzione alcalina venne poi concentrata a pressione ridotta e portata a circa 150 cc.; per raffreddamento si separò un olio vischioso, che aumentò per salatura con carbonato potassico. Estratto con etere, se ne ebbero 29,3 gr.

Questo olio, come si vedrà, era formato segnatamente dal chetone-glicole,

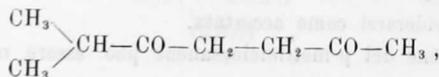


ed in parte, forse, anche dall'ossidichetone,



che si ottengono ossidando il metileptenone rispettivamente con permanganato e con acido cromico.

Il nostro prodotto dava la reazione pirrolica dei paradichetoni, ma anche dopo averlo distillato a pressione ridotta, non ci fu possibile di ottenere da esso derivati cristallini. Per ciò, ritenendo che in esso prevalesse il primo dei due suaccennati composti, abbiamo pensato di trasformarlo nel dichetone:



per ebollizione con acido solforico diluito, seguendo le norme indicate in proposito dal Harries (2). Abbiamo ottenuto in questo modo un liquido mobile, che, a 17 mm., passava fra 94° e 104°. Esso dava assai intensamente la reazione pirrolica dei  $\gamma$ -dichetoni.

(1) Neufeld (L. Annalen 248,95) dà il punto di fusione 93°; Tiemann e Semmler (Berichte 28, pag. 2129) danno 94-95°.

(2) Berichte, vol. 35, pag. 1183.

Per stabilirne l'identità, ne abbiamo preparato i derivati con la semicarbazide e l'idrossilamina e li abbiamo confrontati con gli stessi composti, ottenuti, secondo Harries, dal prodotto di ossidazione del metileptenone col permanganato.

Il *semicarbazone*, cristallizzato dall'alcool, fondeva 201°, tanto se proveniente dal nostro prodotto, quanto se preparato secondo Harries, da quello ottenuto ossidando il metileptenone. Questo autore dà il punto di fusione 197-198°; O. Wallach (1) trovò, come noi, 201-202°.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_9H_{15}N_3O$ |
|---|---------|-------------------------------|
| N | 24,00   | 23,24                         |

La *diossima*, purificata dall'acqua, fondeva a 137°; ed anche qui i due prodotti, di diversa provenienza, avevano lo stesso punto di fusione. Harries dà 132°; Wallach 137°.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_8H_{16}O_2N_2$ |
|---|---------|---------------------------------|
| N | 16,60   | 16,40                           |

La soluzione alcalina, liberata dai chetoni ora descritti, venne, in piccola parte, distillata con acido solforico; il liquido acido raccolto, venne bollito con carbonato calcico. Si fece una precipitazione frazionata con nitrato argenteo: ma tutte le frazioni, che annerivano nel cristallizzarle a caldo, per la presenza d'*acido formico*, dettero i numeri del sale argenteo dell'*acido acetico*.

Analisi:

|    | Trovato           | Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$ |
|----|-------------------|-----------------------------|
| C  | 14,35             | 14,37                       |
| H  | 1,81              | 1,79                        |
| Ag | 64,10 64,37 64,06 | 64,66                       |

Tutto il resto del liquido alcalino suaccennato venne quindi acidificato con acido solforico ed esaurito con etere. L'estratto colorato fortemente in bruno, rimase per qualche tempo in un essiccatore sulla soda caustica, perchè si eliminasse tutto l'acido acetico che conteneva in abbondanza. Il residuo, uno sciroppo brunastro, venne ripreso a freddo con acqua, che lasciò indisciolta una parte resinosa. La soluzione doveva contenere l'*acido levulinico*; ma dava ancora, con la fenilidrazina, un precipitato oleoso. Venne però portata a secco, e lo sciroppo risultante distillato due volte successivamente a pressione ridotta. Si ebbe infine un olio, che, a 13 mm., passò a 144-146°. Da questo si ottenne con la fenilidrazina un precipitato cristallino, che, purificato dell'acqua, si presentò in fogliette lievemente colorate in giallo, che

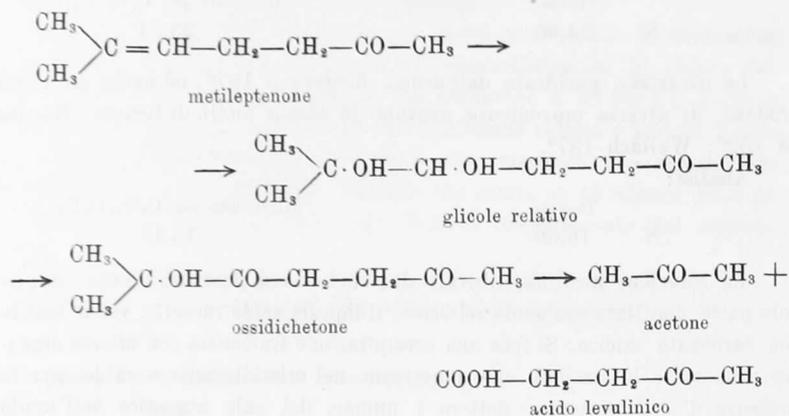
(1) L. Annalen, vol. 362, pag. 264.

fondevano a 108°; secondo E. Fischer (1), è questo il punto di fusione del *fenilidrasone levulinico*.

Analisi:

|   |         |                                                                             |
|---|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
|   | Trovato | Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> |
| N | 13,95   | 13,59                                                                       |

L'autossidazione del metileptenone alla luce procede dunque principalmente nel seguente modo:



È probabile che gli acidi acetico e formico, e forse pure l'anidride carbonica, provengano da una parziale ossidazione dell'acetone. L'acido levulinico non dovrebbe essere stato ulteriormente intaccato, non avendo noi potuto riscontrare la presenza dell'acido propionico, a meno che non fosse avvenuta una ossidazione più profonda, ciò che non è da escludersi.

Durante questa ricerca, che per diverse circostanze venne eseguita ad intervalli, ci siamo giovati successivamente dell'aiuto dei dottori Ugo Pestalozza, Fedro Pirami e G. B. Bernardis, ai quali esprimiamo i nostri ringraziamenti.

(1) L. Annalen, vol. 236, pag. 146.