ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 giugno 1914.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXIX del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Nella presente Nota pubblichiamo alcune esperienze, che servono a colmare qualche lacuna contenuta in certi nostri precedenti lavori; cogliamo poi l'occasione per fare alcune osservazioni relative ad una Memoria del prof. Paternò, comparsa lo scorso febbraio sulla Gazzetta Chimica.

Benzofenone e benzaldeide. — Noi abbiamo già in due riprese [1] studiato questa reazione ed abbiamo potuto accertare che, per azione della luce sul miscuglio delle due sostanze suindicate, si ottiene un composto, fusibile a 245°, della formula $C_{27}H_{22}O_3$, che può essere considerato come un prodotto di addizione di due molecole d'aldeide benzoica ed una di benzofenone:

$$2\,C_7H_6O + C_{13}H_{10}O = C_{27}H_{22}O_3\,.$$

Ora il prof. Paternò, trascurando completamente le nostre ricerche, descrive la stessa esperienza [2]; e senza analizzare il prodotto ottenuto, in base ad una determinazione di peso molecolare, suppone che si tratti del trimero della benzaldeide, che fonde a 250°, scoperto da Mascarelli.

[1] Vedi le nostre Note V e XX in questi Rendiconti, vol. XII, I, pag. 238 (1903); e vol. 20, I, pag. 882 (1911).

[2] Gazz. chim., vol. 44, I, pag. 153.

Noi abbiamo purificato ulteriormente il nostro prodotto per ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico, e non possiamo che confermarne la composizione.

Analisi col metodo del prof. Pregl:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{27}H_{22}O_3$	Calcolato per $C_{21}H_{18}O_3$
C	81,78	81,95	82,23	79,24
H	5,73	5,82	5,58	5,66

Peso molecolare coll'apparecchio Pregl in acido acetico:

Trovato		Calcolato per $C_{27}H_{22}O_3$
403	422	394

Il composto in soluzione acetica, in cui è assai poco solubile, non si combina nè colla semicarbazide, nè colla fenilidrazina.

Acetofenone ed alcool etilico. — Nella nostra prima Nota [1] avevamo ottenuto in questa reazione, oltre all'ordinario acetofenonpinacone, dal punto di fusione 122°, anche un'altra sostanza fusibile fra 80 e 90°, che avrebbe potuto essere l'isomero ottico del primo; siccome in seguito s'è visto che l'acetone coll'alcool etilico dà un prodotto di condensazione, il glicole trimetiletilemico [2], insieme con altri corpi, così credemmo utile di rifare le nostra vecchia esperienza per accertare la composizione della sostanza in parola.

Abbiamo esposto tre tubi, contenenti ciascuno 25 cc. di acetofenone e 125 di alcool assoluto, dal maggio al novembre 1912. Il prodotto, che più non odorava di acetofenone, venne liberato dall'alcool, che conteneva molta *aldeida acetica*, a b. m. ed il residuo rimase abbandonato a se stesso per un mese. Lentamente la massa finisce per riempirsi di cristalli.

Per estrazioni ripetute con etere petrolico, questi passano in soluzione, mentre resta indietro una materia resinosa (14, 8 gr.), che non siamo riusciti a ridurre in forma cristallina. Dalla parte solubile in etere petrolico, con un lungo e paziente trattamento, avvicendando i solventi etere petrolico, alcool metilico e benzolo, siamo in fine riusciti a separare, dall'ordinario *acetofenonpinacone*, dal punto di fusione 122°, l'altra sostanza, che, allo stato puro, fonde a 86°-87°. Anch'essa ha la composizione del suddetto pinacone

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{18}O_2$
C	79,32	79,34
H	7,41	7,44

e però deve essere riguardata come l'altro isomero ottico.

(1) Questi Rendiconti, vol. X, I, pag. 98 (1901).

(2) Ibid., Nota XVIII, vol. XX, I, pag. 715 (1911).

Per quanto facessimo ulteriori ricerche per rinvenire altri prodotti, crediamo di poter affermare che, come il benzofenone, anche l'acetofenone non dà, con l'alcool etilico, composti di addizione.

Benzofenone ed alcool isopropilico. — Per studiare l'azione di un alcool secondario sul benzofenone e sull'acetofenone, abbiamo fatto questa e la seguente esperienza.

In due tubi venne esposta una soluzione di 75 gr. di benzofenone in gr. 60 d'alcool isopropilico, dal maggio all'ottobre 1913. Il prodotto contiene una abbondante massa di cristalli. Separati per filtrazione e purificati dall'alcool, si dimostrarono formati esclusivamente dal *benzopinacone*, dal punto di fusione 186°. Il filtrato contiene, oltre all'alcool, notevoli quantità di *acetone*; distillato, lasciò un residuo che non era altro se non il suddetto pinacone.

Acetofenone ed alcool isopropilico. — Vennero esposti alla luce, in due tubi, 70 gr. del primo sciolti in 70 del secondo, dal giugno al novembre 1913. La soluzione, rimasta incolora, venne distillata prima a b. m.; e così si ottenne l'*acetone*, e poi con vapor acqueo per eliminare l'acetofenone se fosse rimasto inalterato. Di questo, peraltro, non si rivenne traccia. Il residuo (69.5 grammi) venne sottoposto ad un trattamento simile a quello già descritto: e così, dopo un paziente lavoro, abbiam potuto separare i due *acetofenonpinaconi* isomeri, dai punti di fusione 122° e 86-87°.

Anche in questa esperienza non si formarono altri prodotti.

I due chetoni aromatici in parola hanno dunque con gli alcooli etilico ed isopropilico, alla luce, un contegno assai diverso da quello dell'acetone.

Etilfenilchetone ed alcool etilico. — Appariva però necessario di studiare ancora il comportamento di questo chetone alla luce, per vedere se esso fosse in grado di subire una condensazione analoga a quella, assai interessante, dello etilmetilchetone [1].

Dopo le esperienze ora descritte, non era molto probabile che si formasse il difenacile ossia il dibenzoiletano.

Alla luce venne esposta in 6 tubi una soluzione di 150 gr. di etilfenilchetone in 750 cc. d'alcool assoluto, dal 7 maggio al 1° novembre 1912. La soluzione limpida, giallina, risultante, venne distillata a b. m. per eliminare tutto l'alcool, il quale nelle prime porzioni conteneva *aldeide acetica*.

Il residuo sciropposo, che aveva ancora l'odore del chetone inalterato, restò abbandonato a se stesso per un mese sull'acido solforico; e durante questo tempo andò riempiendosi di cristalli. Questi, raccolti e spremuti fra carta (25 gr.), furono purificati dall'etere petrolico.

Il composto fonde a 138°-139°, ed è uno dei due *etilfenilpinaconi* isomeri.

[1] Vedi la nostra XXII Nota in questi Rendiconti, vol. XXI, I, pag. 547.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{22}O_2$
C	79,67	80,00
H	8,32	8,15

Esso si presenta in squame o prismi, solubili nell'alcool e nel benzolo, e poco solubili nell'etere petrolico a freddo.

La parte sciropposa, da cui furono separati i cristalli ora descritti (110 gr.), venne distillata col vapor acqueo per eliminare l'etilfenilchetone rimasto inalterato; se ne ebbero 58 grammi. La trasformazione non è dunque così completa come lo è con l'acetofenone: il residuo vischioso, estratto con etere petrolico, lascia indietro una materia resinosa brunastra (7 gr.), da cui non si poterono ricavare sostanze cristalline. L'estratto etereo invece (45 gr.) cristallizza lentamente, e con l'aiuto dell'alcool metilico si potè separare l'altro pinacone fusibile a 138-139°.

La parte rimasta ancora sciropposa fu ripresa nuovamente con etere petrolico, separando così altra resina; e per spontaneo svaporamento del solvente, si ebbe una successiva cristallizzazione, la quale potè essere purificata, con alcuni opportuni artificî, impiegando l'etere petrolico e l'etere ordinario. Il prodotto si separa da questo ultimo solvente per evaporazione spontanea, in grossi cristalli che fondono a 113°.

Esso ha la stessa composizione del precedente *etilfenilpinacone*, fusibile a 138-139°, di cui costituisce l'altro isomero ottico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{22}O_2$
C	80,18	80,00
H	8,22	8,15

L'etilfenilchetone si comporta dunque, alla luce, coll'alcool etilico, come l'acetofenone.

Acetofenone ed alcool benzilico. — Noi abbiamo già in altra occasione rilevato, a proposito delle reazioni fotochimiche descritte dal prof. Paternò, che esse non sono essenzialmente diverse dalle nostre [1]. Ora nella citata Memoria egli descrive, insieme con G. Perret, l'azione reciproca dei due corpi suindicati, la quale non è che una semplice variante di quella che ha luogo fra il benzofenone e l'alcool benzilico. Questa reazione, che è divenuta tipica per tutta una serie di analoghe trasformazioni, non conduce peraltro ad un solo prodotto: ma, come noi abbiamo dimostrato nel 1903 [2], insieme col glicole trifeniletilenico, si formano il benzopinacone e gli idrobenzoini.

[1] Questi Rendiconti, vol. XIX, I, pag. 648 (1910).

[2] Questi Rendiconti, vol. XII, II, pag. 235; e Gazz. chim., vol. 34, II, pag. 132.

Il prof. Paternò, non tenendo nessun conto, anche in questo caso, del nostro lavoro, non si preoccupa della presenza delle sostanze che accompagnano il composto d'addizione, il glicole difenilmetiletilenico, ed analizza il prodotto greggio della reazione non ottenendo naturalmente numeri soddisfacenti [1]. Siccome noi avevamo, per le ragioni già indicate, preparato questa esperienza ne pubblichiamo i risultati.

Alla luce furono esposti 100 gr. di acetofenone sciolti in 100 di alcool benzilico, dal maggio al novembre 1913. Il prodotto venne distillato anzi tutto con vapore acqueo per eliminare l'acetofenone e l'alcool benzilico rimasti inalterati. Il residuo della distillazione, una massa gialla sciropposa, ripresa con etere e liberata dal solvente, rimase abbandonata a se stessa sull'acido solforico sino a che cominciarono a formarsi cristalli. Siccome, per altro, una separazione diretta di questi ultimi appariva poco vantaggiosa, abbiamo estratto a caldo tutto il prodotto con un miscuglio di poco benzolo e molto etere petrolico. Restò indietro una resina, di cui non si fece altro esame. Dalla soluzione si separarono lentamente, dopo alcune settimane, dei cristalli, che furono riconosciuti per l'*acetofenonpinacone*, fusibile a 122°; svaporando ora il solvente, si ebbe uno sciroppo assai vischioso, che, non ostante un riposo di tre mesi, non accennava a cristallizzare. Per riconoscere le sostanze in esso contenute, dopo alcuni vani tentativi, pensammo di trasformarle in eteri benzoici. A questo scopo, 11,5 gr. del prodotto vennero trattati in soluzione piridica (50 gr.) con 12 gr. di cloruro di benzoile. La soluzione rossastra dà con acqua un precipitato oleoso, che, separato dal liquido, fu ripreso con etere; lavando la soluzione eterea con acido solforico diluito e poi con carbonato sodico, si separa, entro all'etere, una polvere bianca. Svaporando quest'ultimo e trattando il residuo con alcool, restò indietro, in piccola quantità, una materia bianca, cristallina, che purificata dall'alcool, fondeva a 247°.

Essa non è altro che il *dibenzoilidrobenzoino*, descritto da Forst e Zinke [2], che, secondo questi autori, fonde pure a 247°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{28}H_{22}O_4$
C	79,36	79,62
H	5,46	5,21

La parte dei benzoati, che è solubile nell'alcool, liberata da quest'ultimo e lasciata per due settimane a se stessa, aiutando la cristallizzazione con piccole aggiunte di alcool metilico, si solidifica parzialmente. La materia solida,

[1] loc. cit., pag. 156. Calcolato per $C_{15}H_{16}O_2$, C 78,95, H 7,02
Trovato C 80,60, H 6,82

[2] L. Annalen, vol. 182, pag. 278.

bollita con etere petrolico, in cui è insolubile, venne poi purificata dall'alcool, dal benzolo e dall'etere. Si presenta in aghi bianchi, fusibili a 147-148°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{20}O_2$
C	79,66	79,52
H	6,08	6,02

Il composto doveva evidentemente essere il *monobenzoato* del *glicole difenilmetiletilenico*:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . OH - CH . O . CO C_6 H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad C_6 H_5 \quad\quad C_6 H_5 \end{array}$$

Oltre a questi due benzoati, non siamo riusciti a separare altri prodotti cristallini.

Per accertare la identità del benzoato menzionato, abbiamo preparato il glicol difenilmetiletilenico, seguendo le prescrizioni di Tiffenau e Dorlencourt [1], e l'abbiamo trattato con cloruro di benzoile in soluzione piridica. Il prodotto, purificato come sopra, mantenne, non ostante ripetute ricristallizzazioni dall'alcool, il punto di fusione 139-140°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{20}O_2$
C	79,30	79,52
H	6,32	6,02

I due prodotti hanno lo stesso aspetto, e non possiamo per ora dire con sicurezza quale sia la ragione della abbastanza notevole differenza nel loro punto di fusione. Siccome il suddetto glicole può esistere in due forme stereoisomere, potrebbe darsi che nelle due sostanze di diversa provenienza predominasse uno dei due isomeri sull'altro. La cosa va ulteriormente studiata.

Relativamente poi alle ulteriori [2] esperienze che il prof. Paternò ha eseguito col prodotto ottenuto dall'acetofenone coll'alcool benzilico, dobbiamo dichiarare che non riusciamo a comprenderle.

In fine vogliamo ancora ricordare che, nella sua citata Memoria, egli tratta di un'altra esperienza, che sta in relazione con le nostre, senza tenerne conto alcuno.

Egli descrive insieme con G. Perret [3], la condensazione, alla luce, dell'alcool etilico con l'aldeide acetica, da cui si forma un prodotto bollente

(1) Annales de chimie et de physique, VIII série; tome 16, pag. 252.

(2) Gazz. chim., vol. 44°, I, pag. 157.

(3) Ibid., pag. 152.

fra 175° e 188°, del quale analizza tre frazioni, ottenendo numeri che gli fanno supporre la presenza del glicole dimetiletilenico, bollente a 184°:

$$CH_3 — CH\,OH — CH\,OH — CH_3.$$

Ora bisogna sapere che nella nostra Nota XVIII [1] abbiamo descritto la condensazione dell'alcool etilico con l'acetone, nella quale, oltre al prodotto di addizione, il glicole trimetiletilenico, si forma alcool isopropilico ed il glicole dimetiletilenico in parola. Noi abbiamo però supposto che quest'ultimo prendesse origine appunto dall'alcool etilico e dall'aldeide acetica formatasi accanto all'alcool isopropilico. Presentemente abbiamo in corso anche l'esperienza diretta; ma d'altronde è naturale che non possiamo sempre eseguire subito tutte le esperienze già tracciate nei nostri lavori, nè quelle che i nostri studî possono suggerire. Se il prof. Paternò avesse tenuto conto del nostro citato lavoro, avrebbe potuto assai facilmente identificare il suo glicole, giacchè esso dovrebbe dare, per ossidazione con acqua di bromo, alla luce, il diacetile, assai facilmente riconoscibile alla sua diossima.

Appendice.

Nella nostra IX Nota [2] abbiamo descritto i prodotti che si formano per azione dell'acido cianidrico sull'acetone in presenza della luce. Siccome, altre volte, gli omologhi superiori possono comportarsi in modo diverso, abbiamo creduto opportuno studiare in questa reazione il contegno del metiletilchetone. Ci siamo peraltro accorti che le sostanze contenute nel prodotto, corrispondono a quelle avute con l'acetone. La descrizione potrà perciò essere assai succinta. Dobbiamo inoltre rilevare che la reazione si compie, sebbene con minor rendimento, anche all'oscuro: non si tratta però di una azione specifica della luce. Con l'acetone invece si ebbero al buio risultati assai diversi che alla luce. Siccome peraltro, esperienze fatte in questi ultimi tempi ci hanno provato che sulle azioni dell'acido cianidrico hanno grande influenza anche piccole quantità di materie estranee, non si può ora escludere che anche nel caso dell'acetone la reazione non sia fotochimica.

Acido cianidrico e metiletilchetone. — Le quantità impiegate furono 70 grammi del chetone sciolti in un litro d'acido cianidrico al 2,58 %. L'esposizione durò due anni; il successivo trattamento venne fatto come nel caso dell'acetone.

Quale primo prodotto si ebbe anche qui l'*ossalato ammonico* ed in altre l'*ossamide*.

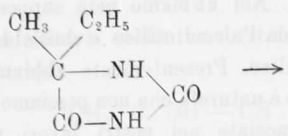
(1) Questi Rendiconti, vol. 20°, I, pag. 715, an. 1911. Memorie dell'Accademia di Bologna, VI, vol. 9, pag. 186; Berichte, vol. 44, pag. 1282.

(2) Questi Rendicouti, vol. XV, II, pag. 529 (1906).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_4O_2N_2$
N	32,17	31,82

Come venne descritto allora, quale prodotto principale si forma un composto ureico, che nel caso dell'acetone è l'acetonilurea e nell'attuale il suo omologo superiore:



a cui corrisponde l'*acido metiletilaminoacetico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{10}O_2N_2$
C	50,59	50,70
H	7,10	7,04
N	19,89	19,72

L'urea che è solubile nell'acqua e negli altri solventi ordinarî, si presenta in prismi senza colore, che fondono a 146°.

Accanto ad essa abbiamo rinvenuto l'*amide dell'acido α-metil-α-ossibutirrico*, in forma di una massa cristallina, che fonde a 60°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_{11}O_2N$
C	51,09	51,28
H	9,49	9,40
N	12,10	11,96

Da cui, per saponificazione con barite, si ebbe l'acido relativo che, in corrispondenza con W. Miller [1], fonde a 69°.

A differenza di quanto avevamo trovato con l'acetone, nel caso attuale non abbiamo potuto rinvenire anche l'acido metiletil-α-amino acetico suddetto ottenuto da M. D. Slimmer [2] per saponificazione della cianidrina del metiletilchetone con acido cloridrico. Per accertare la costituzione della suddetta urea, l'abbiamo scomposta con acido cloridrico in tubo e separato convenientemente l'acido amidato. Esso forma una massa di aghi bianchi finissimi, i quali sublimano senza fondere.

[1] L. Annalen, vol. 200, pag. 282.
[2] Berichte, vol. 35, pag. 406 (1902).

Analisi col metodo Pregl:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_{11}O_2N$
C	51.26	51.28
H	9.47	9.40
N	11.81	11.97

Lo studio ulteriore del contegno dell'acido prussico, anche all'infuori dell'influenza della luce, presenta, come si vede, qualche interesse, che potrebbe riguardare anche la fisiologia vegetale; però abbiamo in preparazione alcune esperienze in proposito.

Per ultimo sentiamo il grato dovere di ringraziare il prof. F. Pregl per la grande gentilezza con la quale accolse nel suo laboratorio a Graz il dott. Emilio Sernagiotto, dove eseguì alcune micro-analisi riportate nel presente lavoro; esprimiamo inoltre la nostra riconoscenza anche al dott. Sernagiotto che ci ha coadiuvati in queste ricerche.

Meccanica. — *Sopra le forme quasi-circolari dell'anello di Saturno* (1). Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio Levi-Civita.

. . . . . , a proposito della Sua idea di studiare il comportamento longitudinale dell'anello di Saturno, senza ammettere preventivamente la forma circolare, come, sia pure ragionevolmente, veniva fatto pel passato, mi permetto di soggiungere quanto segue:

La esistenza di direttrici anche non circolari viene messa luminosamente in evidenza, oltre che dalle considerazioni da Lei suggerite, anche dalla sommaria ispezione delle equazioni, dalle quali Ella riescì a far dipendere la forma della direttrice e che presentano così felice analogia con quelle che regolano l'equilibrio di un filo flessibile ed inestendibile (2).

Come Ella giustamente osserva, dopo le circolari, assumono speciale interesse, dal punto di vista astronomico, le configurazioni vicine alle circolari e che io chiamerei — mi accordi la preferenza — *configurazioni quasi-circolari*. Ella fornisce una classe di soluzioni corrispondenti a particolari configurazioni quasi-circolari piane (3). A tale proposito mi permetto di richiamare la Sua attenzione sopra una categoria delle stesse, che mi sembra la più generale possibile; essa comprende, in particolare, quella da lei già

(1) Estratto da una lettera al prof. Levi-Civita.

(2) Mi riferisco al lavoro: *Sulla forma dell'anello di Saturno*, Atti del R. Istituto Veneto di scienze lettere ed arti, tomo LXVIII, pp. 557-583.

(3) Veggasi altresì: A. Viterbi, *Su una classe speciale di forme dell'anello di Saturno*, Atti del R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti, tomo LXIX, pp. 1129-1149; *Sulle direttrici piane dell'anello di Saturno*, ibidem, tomo LXX, pp. 1311-1333.