

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

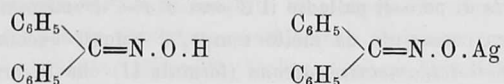
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Accennerò poi come, analogamente a quanto venne fatto notare per gli eteri N-alchilici delle aldossime (1), anche gli eteri N-alchilici della benzofenonossima si decompongono assai rapidamente per azione della luce: è anzi questo uno dei caratteri per cui si differenziano nettamente dagli eteri O-alchilici dell'ossima stessa, stabili anche se sottoposti ad una azione prolungata dei raggi solari nei mesi estivi.

Fo infine notare che il comportamento sopradescritto con gli alogenolchili del sale argentario della benzofenonossima ne stabilisce definitivamente la struttura: questa poi, come risulta dal confronto delle sue sostanze, ossima libera e sale di argento, e delle loro due formule



è da mettersi in rapporto colle proprietà elettro-chimiche dei due elementi idrogeno ed argento.

Le esperienze, cui mi riferisco nella presente Nota, sono descritte nell'altra successiva, comunicata a questa Accademia.

Chimica. — *Calconi e idrocalconi* (2). Nota V di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ (3).

Fin da quando, nel 1908, incominciai le mie ricerche sui calconi e idrocalconi, lo scopo principale del mio lavoro, come fin da allora accennai, fu la preparazione sintetica della *floretina*, l'unico idrocalcone che per ora è stato ritrovato in natura.

I primi tentativi fatti per ottenere gli idrocalconi condensando in presenza di cloruro di zinco l'acido idrocinnamico coi fenoli, non dettero buon risultato colla floroglucina (4).

Alcuni anni più tardi, incominciai una serie di esperienze per vedere se i calconi (che si preparano abbastanza facilmente) potevano essere trasformati nei corrispondenti idrocalconi per riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino.

(1) Vedi sopra, in questa medesima Nota; e cfr. luoghi citati [A. Angeli, L. Alessandri e R. Pegna, questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., pag. 651; ed L. Alessandri, ibidem, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 122 e seguenti].

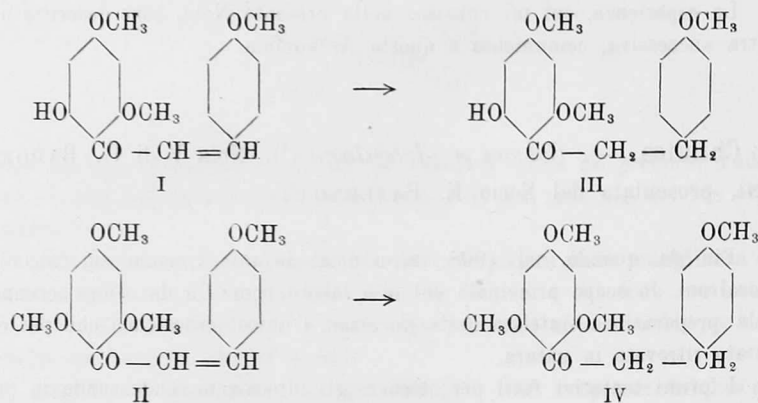
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(3) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1914.

(4) Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., 38 (2) 514 (1908).

Queste ricerche dettero fin da principio ottimi risultati, perchè constatati (1) che si può far rimanere inalterato il gruppo —CO— dei calconi, mentre si idrogena il doppio legame.

In altre Note (2) descrissi poi molte altre trasformazioni di calconi in idrocalconi eseguite con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio, fatte per imparare a conoscere meglio le modalità della reazione: però non persi di vista lo scopo per cui avevo intrapreso lo studio della preparazione sintetica degli idrocalconi, cioè la sintesi della floretina o di qualche suo etere. Siccome non avevo a disposizione della naringenina (che è il calcone corrispondente alla floretina), sottoposi alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio il 2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone (formula I) che era conosciuto da molto tempo, e ridussi ancora nello stesso modo il 4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcone (formula II) che io preparai coi metodi comuni di sintesi dei calconi. Ottenni così due idrocalconi (delle formule III e IV) che dovrebbero essere identici, l'uno all'etere trimetilico, l'altro all'etere tetrametilico della floretina.



L'etere trimetilico che ho ottenuto è in laminette bianche, fusibili a 110-111°, e l'etere tetrametilico è uno sciroppo denso che in nessun modo ho potuto ottenere allo stato solido e far cristallizzare.

Veramente, erano stati descritti da Ciamician e Silber (3) un etere trimetilico della floretina in pagliette fusibili a 152° e un etere tetrametilico in laminette gialle fusibili a 58°, ambedue ottenuti per azione dello ioduro di metile e potassa sulla floretina disciolta in alcool metilico.

(1) Bargellini e Bini, Gazz. chim. ital., 41 (2) 435 (1911).

(2) Bargellini e Finkelstein, Gazz. chim. ital., 42 (2) 417 (1912); Bargellini e Martegiani, Gazz. chim. ital., 42 (2) 427 (1912); Bargellini e Monti, Gazz. chim. ital., 44 (2) 25 (1914).

(3) Ciamician e Silber, B., 28, 1396 (1895). Gazz. chim. ital., 25 (2) 322 (1895).

In queste condizioni però, com'è noto, nella floroglucina e nei suoi derivati non si ha metilazione agli atomi di ossigeno, ma invece al carbonio dell'anello: perciò dalla floretina si formano composti metilati al carbonio, come fecero giustamente notare Ciamician e Silber. L'etere trimetilico, fusibile a 152°, non contiene ossimetili; l'etere tetrametilico, fusibile a 58°, ne contiene uno solo.

Per questo non deve fare meraviglia se gli eteri che io ho ottenuti sono differenti da quelli di Ciamician e Silber. I calconi dai quali mi sono partito, sono senza dubbio composti metilati all'ossigeno (contenenti cioè 3 o 4 gruppi ossimetilici); e, d'altra parte, nei numerosi casi di riduzione di calconi a idrocalconi che io ho eseguiti, in presenza di nero di platino o di palladio, mai ho potuto constatare cambiamenti di posto di gruppi metilici dall'ossigeno al carbonio dell'anello. Inoltre, siccome la formula della floretina è ormai sicuramente stabilita come quella di un 4-2'-4'-6'-tetraossidrocalcone, credo che i due eteri da me ottenuti siano i veri eteri tri- e tetra-metilico della floretina (coi gruppi metilici all'ossigeno).

Dopo aver eseguito, con poco frutto, alcuni tentativi per eterificare la floretina con solfato dimetilico (sembra che si formi il prodotto bianco cristallino fusibile fra 115 e 125°, ricordato da Ciamician e Silber), mi preparavo a sottoporre la naringenina e la floretina alla metilazione col diazometano, quando ho letto nel Chem. Zentralblatt il riassunto di una Nota di H. H. Franck (<sup>1</sup>), nella quale viene descritta la trasformazione della naringenina in floretina con idrogeno in presenza di cloruro di palladio.

Perciò pubblico senz'altro le esperienze che finora ho eseguite, le quali, se con quelle del Franck hanno a comune lo scopo della preparazione sintetica della floretina e anche, fino a un certo punto, il metodo di riduzione messo in opera, sono però condotte in modo diverso: per me rappresentano la fine delle esperienze che ho fatte, con le quali sono arrivato a dare un metodo generale di preparazione degli idrocalconi dai calconi.

Non ho però abbandonato l'idea di eterificare con diazometano la naringenina e la floretina per vedere se gli eteri metilici, che si otterranno in questo modo, sono identici ai composti che in questa Nota descrivo.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*2-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone* (formula I). Fu preparato, come indicarono von Kostanecki e Tambor (<sup>2</sup>) aggiungendo 10 gr. di NaOH al 50 % ad una soluzione di 5 gr. di floracetofenon-dimetiletere e 3 gr. di aldeide anisica in 50 cc. di alcool. Lasciando stare in un luogo caldo per circa 24 ore, il liquido si rapprende in una massa solida gialla che si decompone

(<sup>1</sup>) Franck, Chem. Zentralbl., 1914 (2) 253.

(<sup>2</sup>) Von Kostanecki e Tambor, B., 37, 792 (1904).

infine con acido cloridrico diluito. Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli fusibili a 113°.

*2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-idrocalcone* (formula III). Si scioglie il calcene nell'alcool e si agita la soluzione, contenente sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. Gr. 2 di calcene assorbono in breve tempo cc. 150 di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 140). Si filtra la soluzione che è divenuta incolore, e si fa distillare una parte dell'alcool. Dal liquido concentrato, si deposita per raffreddamento il prodotto della reazione bianco cristallino. Cristallizzato di nuovo dall'alcool caldo, si ha in laminette bianche fusibili a 110-111°.

Sostanza gr. 0,2177: CO<sub>2</sub> gr. 0,5468; H<sub>2</sub>O gr. 0,1280.

Donde %	Trovato	C	68,50	H	6,53
C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	Calcolato	C	68,35	H	6,33

In soluzione alcoolica dà, con cloruro ferrico, una colorazione rosso-bruna.

*4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcene* (formula II). Si forma aggiungendo 15 cc. di una soluzione di NaOH, al 50 %, ad una soluzione alcoolica di gr. 3,5 di aldeide anisica e 5 gr. di 2-4-6-trimetossi-acetofenone (preparato dall'etere trimetilico della floroglucina). Il liquido si intorbida e, dopo poco tempo, si deposita il prodotto della reazione cristallino. Si riprende con acido cloridrico diluito; si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua. Si deposita in scagliette di color giallo chiaro. Fonde a 119-121°.

Sostanza gr. 0,2635: CO<sub>2</sub> gr. 0,6729; H<sub>2</sub>O gr. 0,1433.

Donde %	Trovato	C	69,64	H	6,09
C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	Calcolato	C	69,51	H	6,09

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-aranciata.

*4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone* (formula IV). Si ottiene sciogliendo il calcene nell'alcool e agitando la soluzione, che contiene sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. In un quarto d'ora, 3 gr. di calcene assorbono 210 cc. di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 201). Si filtra la soluzione scolorata e si fa distillare l'alcool.

Rimane un residuo oleoso scolorato che non si solidifica neppure lasciandolo stare tre o quattro mesi in un essiccatore nel vuoto. Analizzai il prodotto greggio della reazione.

Sostanza gr. 0,3215: CO<sub>2</sub> gr. 0,8172; H<sub>2</sub>O gr. 0,2015.

Donde %	Trovato	C	69,32	H	6,96
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	Calcolato	C	69,09	H	6,66

Si scioglie facilmente nei comuni solventi organici: da nessuno però, neppure dall'etere di petrolio, ho potuto ottenerlo cristallizzato.

Cercai di saponificare i gruppi metossilici di questo tetrametossi-idrocalcone per avere il tetraossi-idrocalcone corrispondente e vedere se fosse identico alla floretina; ma eseguendo la saponificazione con acido iodidrico oppure con acido bromidrico [in soluzione acetica col metodo di Stoermer] <sup>(1)</sup>, non ho mai ottenuto l'idrocalcone desiderato, ma bensì i suoi prodotti di decomposizione.

Per riscaldamento con acido iodidrico, si forma una piccola quantità di una sostanza rossa insolubile nell'acqua: dalle acque di lavaggio, per estrazione con etere, si può ricavare il prodotto principale della reazione che è acido p-ossi-idrocinnamico, il quale cristallizza dall'acqua bollente in aghi bianchi fusibili a 128°.

Riscaldando il tetrametossi-idrocalcone con acido bromidrico, si forma una mescolanza di diversi prodotti: potei separare prima una sostanza polverosa, di colore rosso vivo, insolubile nell'acqua e nel benzolo, che fonde, decomponendosi, verso 260°; isolai poi una certa quantità di acido p-metossi-idrocinnamico che dall'acqua bollente si deposita in cristallini bianchi fusibili a 101-102°.

Potei isolare anche una piccola quantità di una sostanza che cristallizza dall'acqua in foglie colorate un po' in giallo, fusibili a 208-210°, come la floroglucina.

Il 4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone si decompone dunque, per azione degli acidi iodidrico o bromidrico, in maniera analoga a quella con cui la floretina si scinde per azione degli alcali.

**Petrografia.** — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale: Trachi-daciti di Macomer* <sup>(2)</sup>. Nota di AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER <sup>(3)</sup>.

Queste rocce hanno un grandissimo sviluppo nella zona centro-occidentale della Sardegna. Noi le abbiamo riscontrate immediatamente al disotto del basalto nelle adiacenze della stazione delle ferrovie reali di Macomer, lungo il tracciato ferroviario, ove, proseguendo verso nord, affiorano direttamente al suolo, mostrandosi mineralizzate per la presenza di minerali cuprici (carbonati), mineralizzazione che si può seguire per lungo tratto nella stessa linea e che sembra collegarsi con l'orizzonte della stessa natura di Bonorva e di Bosa. Le osservazioni compiute ci inducono a ritenere che la minera-

<sup>(1)</sup> Stoermer, B., 41, 321 (1908).

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

<sup>(3)</sup> Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1914.