

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Astronomia. — *Eclisse totale di sole, del 21 agosto 1914.*
Relazione preliminare del Socio A. RICCÒ, per la missione italiana
in Crimea.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

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

Recentemente il prof. Paternò ha riunito in un fascicolo le sue pubblicazioni sopra alcune azioni chimiche della luce, che erano comparse nella Gazzetta chimica nelle annate dal 1909 al 1914, e vi ha aggiunto una IX Nota ⁽¹⁾ di considerazioni generali, dedicata specialmente a noi. Potremmo anche esimerci dal rispondere, perchè i nostri lavori sono abbastanza noti e non hanno bisogno di commenti; avendo peraltro riguardo ad alcune sue osservazioni, crediamo opportuno di dimostrargli che esse non sono giustificate.

Nel 1900, riprendendo vecchie esperienze ⁽²⁾, abbiamo intrapreso una serie di ricerche sistematiche sulle azioni chimiche della luce (ciò che, in questa misura, prima di noi non era stato tentato) per vedere quali erano le reazioni che la luce determina o favorisce nei diversi campi della chimica organica. Abbiamo iniziato i nostri studi prendendo naturalmente le mosse dalle nostre prime osservazioni sul chinone e sul nitrobenzolo. Volendo organizzare una simile vasta ricerca, non abbiamo stimato utile o necessario di esaurire in tutti i casi i singoli argomenti, ritenendo sufficiente di prenderne in certo modo possesso per ritornarvi sopra quando ne avremmo avuto l'opportunità. Così è avvenuto che parecchi dei nostri temi sono stati ripresi più volte, o sono anche rimasti apparentemente abbandonati.

Nel 1909 il prof. Paternò è entrato in questo campo di studi senza usare verso di noi quelle forme di cortesia che si sogliono seguire in simili circostanze, come hanno fatto tanti altri nostri colleghi quando ebbero occasione di occuparsi di argomenti da noi toccati; il prof. Paternò ha creduto che i casi da lui esaminati fossero essenzialmente diversi dai nostri, cercando di mettere in rilievo che, mentre noi ci eravamo occupati sopra tutto di fenomeni di ossidazione e riduzione, egli aveva intrapreso ricerche di indole sintetica. Potremmo fargli osservare, a questo proposito, che noi invece

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, vol. 44, II, pag. 463.

⁽²⁾ Vedi questi Rendiconti, 1886, 3 gennaio e 14 novembre.

non abbiamo ritenuto opportuno di fare questa distinzione: in fine la formazione di un pinacone è pure un processo di sintesi, e quella del glicole trifeniletilenico dal benzofenone e da alcool benzilico anche un processo di simultanea ossidazione e riduzione, in quanto che, in entrambe le reazioni, la luce determina il passaggio dell'idrogeno del gruppo alcoolico all'ossigeno del carbonile: il primo si ossida; l'altro si riduce. Il fatto essenziale è che la luce favorisce specialmente simili processi, per cui anche le reazioni studiate dal prof. Paternò possono in gran parte ricondursi a fenomeni di tale natura.

Con ciò, naturalmente, non crediamo di sollevare questioni di priorità, che sarebbero fuori luogo. Noi siamo ben lieti che altri cooperino con noi in un campo di studi nel quale c'è posto per tutti: saremo paghi se si vorrà riconoscere che la modesta opera nostra ebbe il merito di attirare la attenzione dei chimici sopra un argomento che era stato alquanto trascurato. E però speriamo che il prof. Paternò vorrà riconoscere che non potevamo avere l'intenzione di *presentare sotto falsa luce il suo lavoro* e, se egli ce lo permette, glielo dimostreremo ora, con maggiori particolari, nei singoli casi da lui riportati.

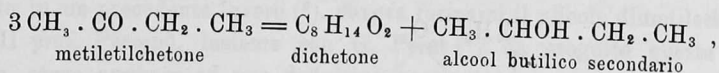
Già nella nostra prima Nota ⁽¹⁾ avevamo accennato che « il benzofenone « è un composto che si riduce per azione della luce con la massima facilità; « e non è soltanto l'alcool, ma molte altre sostanze organiche che lo trasformano in benzopinacone », per cui il prof. Paternò ha fatto benissimo a servirsi di questo composto per i suoi studi, che vennero così a completare i nostri. Egli peraltro ritiene a torto, rispetto alla reazione fra il cimolo ed il benzofenone, che ad essa si riferisca la nostra osservazione: che « non ci sembra giustificato il concetto che più o meno chiaramente « traspare dalle recenti pubblicazioni del prof. Paternò, che cioè le reazioni « da lui descritte sieno essenzialmente diverse dalle nostre ». No: in questo caso non si trattava di una esperienza *essenzialmente* diversa dalle nostre, ma della stessa esperienza che il prof. Paternò ha ripetuto senza ottenere nulla di più di quanto avevamo osservato noi. Difatti, nella nostra V Nota dicevamo che « per scoprire l'alterazione patita dal cimolo, bisognava ripetere l'esperienza su assai più vasta scala »: il prof. Paternò l'ha ripetuta, ma, come noi, con 3 gr. di benzofenone e 10 di cimolo, e non ha potuto riconoscere il secondo prodotto che si forma accanto al benzopinacone. Riprendendo lo studio, con 50 gr. di ciascuno dei due composti, abbiamo trovato (Nota XVII) ⁽²⁾ che quel prodotto è un dicimilene. Che noi abbiamo pubblicato questi risultati quindici mesi e mezzo dopo che era comparso il lavoro del prof. Paternò, è verissimo: egli, coi suoi studi, aveva richiamato

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

⁽²⁾ Ibid., vol. XIX, I, pag. 645.

la nostra attenzione sulle nostre vecchie esperienze, e noi abbiamo cercato di completarle in quella parte in cui egli non l'aveva fatto. Così abbiamo pure ottenuto dal benzofenone e toluolo il dibenzile, che a lui era sfuggito.

Rispetto alla formazione del dichetone $C_8H_{14}O_2$ dal metiletilchetone, abbiamo detto che « essa è un risultato inaspettato e veramente notevole » perchè il metiletilchetone, a differenza dell'acetone, reagisce su se stesso secondo lo schema:



riducendosi ad alcool butilico secondario ed ossidandosi a dichetone ed anche perchè quest'ultimo è un composto interessante per le sue relazioni col tetrametilpirrolo. Di questo parere è stato pure il Willstätter (1).

Assai strana deve apparire l'osservazione del prof. Paternò relativa alla fondamentale reazione che ha luogo fra il benzofenone e l'alcool benzilico nella formazione del glicole trifenil-etilenico. Egli dice: « a prova che non avevano (noi) chiaro il concetto della reazione, soggiungono, che la stessa « formola del trifenilglicol aveva bisogno di ulteriori prove sperimentali per « essere accettata ». Ora, questo nostro riserbo è stato determinato da una svista bibliografica, perchè ci era sfuggito che il trifenilglicole era già noto; difatti nelle estesa Memoria pubblicata poi nella Gazzetta chimica (2), dicevamo in proposito: « Questa sostanza è assai probabilmente identica a « quella ottenuta e descritta da A. Gardeur, a la quale questo autore attribuisce « il punto di fusione 164° (noi avevamo trovato 168°). Tanto dalle sue, « quanto dalle nostre esperienze, risulta evidente che ad essa spetta la co- « stituzione del trifenilglicol, la di cui formazione alla luce per condensa- « zione del benzofenone coll'alcool benzilico è un fatto interessante, sebbene « prevedibile in seguito ai nostri studi ». Si sarebbe quasi tentati di appli- « care al prof. Paternò le parole a noi rivolte, « di cercare, con artifici, di pre- « sentare sotto falsa luce il nostro lavoro ».

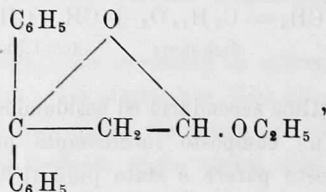
Il prof. Paternò non deve però meravigliarsi se, dopo la pubblicazione di molti altri casi dello stesso tipo da parte sua, noi abbiamo ripreso i nostri studi sulle condensazioni aldoliche o enoliche, come egli le chiama: eravamo nel nostro pieno diritto, ed è a questo proposito che noi scrivevamo (ciò che è riportato più sopra) che le reazioni fotochimiche da lui descritte non erano essenzialmente diverse dalle nostre; siamo stati, ci pare, assai modesti.

Rispetto alla reazione fra benzofenone ed etere, noi ci siamo astenuti dal ricordare le relative esperienze del prof. Paternò, per diverse ragioni.

(1) Berichte, vol. 47, pag. 293 (1914).

(2) Gazzetta chimica, vol. 34, II, pag. 133 (1904).

Anzitutto perchè egli non ha menzionato le nostre, fatte nel 1901⁽¹⁾; in queste avevamo dimostrato che il benzofenone si trasforma in pinacone ed in una sostanza resinosa, della quale dicevamo di non averla potuta ottenere allo stato di sufficiente purezza, ma che peraltro l'etere entrava a far parte della medesima. Il prof. Paternò, ripetendo alla distanza di 9 anni la stessa esperienza, non ottenne essenzialmente nulla di più, perchè la sua resina, a cui egli attribuisce con riserva la costituzione



dà 12,3 per cento di ossietile, mentre quella formola ne richiede 17,7. Il suo peso molecolare sarebbe 254, mentre egli trova 310. Egli stesso però dice che questi risultati « provano che la sostanza non era del tutto pura « e che conteneva ancora del benzopinacone ».

Noi⁽²⁾, riprendendo la nostra vecchia esperienza, abbiamo trovato, oltre al benzopinacone e alla resina, un prodotto cristallino, che fonde a 51°, che al prof. Paternò è sfuggito: ed è a questo che noi attribuiamo la formola $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$, cioè quella di un prodotto di addizione. Rispetto alla resina ci siamo limitati a dire che la sua formazione deve essere collegata a quella del benzopinacone, senza proporle una formola, sebbene avessimo determinato il peso molecolare (363-372) ed il per cento in ossietile (14,80).

A noi, che abbiamo meno confidenza con le resine, ci sembra almeno prematura la formola proposta dal prof. Paternò; e fu anche per non fare tutte queste osservazioni, che noi ci siamo astenuti dall'accennare a quel suo lavoro.

Le resine — come appunto lo dimostrano le nostre ripetute ricerche sulla polimerizzazione dell'aldeide benzoica, che il prof. Paternò cita con evidente compiacenza — presentano ben note difficoltà; ma noi vogliamo ricordargli che, nella nostra prima pubblicazione⁽³⁾ su tale argomento, dicevamo: « si dovrebbe attribuirle la formola $4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4)$. Noi però non osiamo fare ciò; « e non escludiamo che la coincidenza dei numeri possa essere fortuita ». Le ulteriori ricerche⁽⁴⁾ costituiscono una regolare ripresa di uno studio, di cui nessuno può farci rimprovero. Creda pure il prof. Paternò che la ragione,

⁽¹⁾ Vedi la nostra I Memoria negli Atti della R. Accademia delle scienze di Bologna, 1901; e nella Gazzetta chimica, vol. 32, I, pp. 241-242.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, I, pag. 723; e Berichte, vol. 44, pag. 1557.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 1901, I, pag. 99.

⁽⁴⁾ Ibid., 1903, I, pag. 236; e 1909, I, pag. 216.

per cui ci trovammo in collisione, non è causata « dall'argomento tanto « fecondo di risultati » (l'ironia è qui fuori di luogo) ma bensì dal fatto che le sue ricerche si muovono in un campo di studi che è talvolta troppo vicino al nostro.

Infine vogliamo completare una osservazione che gli abbiamo rivolto nella nostra ultima Nota ⁽¹⁾. Si tratta dell'azione della luce sul miscuglio di *alcool etilico* ed *aldeide acetica* dai quali, secondo quanto avevamo preveduto in un precedente lavoro ⁽²⁾, doveva formarsi il glicole dimetiletilenico.

Il prof. Paternò, insieme con G. Peret ⁽³⁾, ha eseguito questa esperienza, senza arrivare ad una definitiva conclusione.

Abbiamo esposto in tubi il miscuglio delle due sostanze, composto di 345 cc. d'alcool e 55 cc. d'aldeide acetica, dal marzo al settembre 1914. Il prodotto venne da prima distillato a b. m. e poi col vapore acqueo. Dal residuo della distillazione (24 gr.), colorato in giallo, si separa, per salatura con carbonato potassico, un liquido oleoso (13 gr.) dello stesso colore, che a 26 mm. passa fra 100 e 110°. Le prime porzioni contengono piccole quantità di *diacetile*, che venne riconosciuto alla sua diossima, dal punto di fusione 240°.

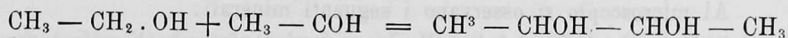
La porzione principale che, a pressione ordinaria, venne raccolta fra 178 e 185°, bollente in massima parte a 182°, è costituita dal *glicole dimetiletilenico*, di cui è dato il punto di ebollizione a 183-184° ⁽⁴⁾.

Analisi:

| | Trovato | Calcolato per C ₄ H ₁₀ O ₂ |
|---|---------|---|
| C | 53,67 | 53,33 |
| H | 10,81 | 11,11 |

Per accertarne l'identità, l'abbiamo ossidato con acqua di bromo alla luce; ed abbiamo ottenuto il diacetile, che fu riconosciuto per mezzo della sua diossima, dal punto di fusione 240°, che dà il caratteristico sale di nickel ⁽⁵⁾.

La reazione avviene dunque realmente — come noi avevamo preveduto, e come, dopo, il prof. Paternò aveva reso probabile, secondo lo schema



e così è completato il quadro delle reazioni che alla luce si compiono fra l'alcool etilico e l'acetone ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Ibid., 1914, I, pp. 864-865.

⁽²⁾ Ibid., 1911, I, pag. 715.

⁽³⁾ Gazzetta chimica, vol. 44, I, pag. 152 (1914).

⁽⁴⁾ Beilstein, III ediz., vol. 1°, pag. 262.

⁽⁵⁾ Vedi Tshugaeff, Berichte, vol. 38, pag. 2520.

⁽⁶⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, I, pag. 720 (1911).